

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 03-160049

(43) Date of publication of application : 10.07.1991

(51)Int.Cl.

C08L 33/14

(21) Application number : 01-299316

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22) Date of filing : 17.11.1989

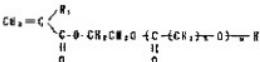
(72)Inventor : IWAMURA GORO
YONETANI ASAKO
KINOSHITA KOJI

(54) RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare the title compsn. capable of forming a film excellent in the flexibility, adhesive properties, adhesion between layers, and corrosion resistance by compounding a copolymer of an org. phosphoric ester monomer with an $\&\psi;$ -caprolactone-modified monomer with a curing agent.

CONSTITUTION: The title compns. is prep'd. by compounding: a copolymer obt'd. by copolymerizing a monomer mixture contg. a reactive polar monomer component comprising an org. phosphoric ester monomer and an α -caprolactone-modified monomer of the formula (wherein R1 is H or methyl; and X \geq 1) consisting of a hydroxylated monomer partially or totally modified with α -caprolactone, or pref. a copolymer obt'd. by copolymerizing 0.01-5wt.% org. phosphoric ester monomer, 10-16wt.% α -caprolactone-modified monomer, and 89.99-35wt.% monomer copolymerizable with the foregoing two monomers; with a curing agent pref. comprising a melamine resin or a polyisocyanate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-160049

⑬ Int. Cl. 5

C 08 L 33/14

識別記号

LHT

府内整理番号

8016-4 J

⑭ 公開 平成3年(1991)7月10日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全10頁)

⑮ 発明の名称 樹脂組成物

⑯ 特願 平1-299316

⑰ 出願 平1(1989)11月17日

⑱ 発明者 岩村 悟郎 大阪府堺市御池台3-27-3

⑲ 発明者 米谷 麻子 大阪府堺市深井清水町2115番地

⑳ 発明者 木下 宏司 大阪府吹田市豊津町13-24

㉑ 出願人 大日本インキ化成工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
株式会社

㉒ 代理人 弁理士 高橋 勝利

明細書

1. 発明の名称

樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 有機酸組成物含有単量体類(a-1)と、
水酸基含有単量体の一部または全部をε-カブロ
ラクトンで変性した形の、一般式



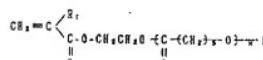
… (1)

但し、式中のR₁は水素原子またはメチル基
を表わすものとし、また、xは1以上の整数
であるものとする。

示される単量体類(a-2)とを必須の反応性基
含有単量体成分とする単量体混合物を共重合さ
せて得られる共重合体(A)と、硬化剤(B)とを含
有することを特徴とする、樹脂組成物。

2. 一分子中に1個以上の有機酸組成物含有

を含有するビニル単量体類(a-1)の0.01～5重量
%と、一分子中に1個以上の水酸基を含有する單
量体の一部または全部をε-カブロラクトンで變
性した形の、一般式



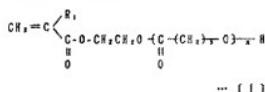
… (1)

但し、式中のR₁は水素原子またはメチル基
を表わすものとし、また、xは1～6なる整
数であるものとする。

示される単量体類(a-2)の1.0～6.0重量%と、
上記した単量体類(a-1)および(a-2)と共に重合可
能なビニル単量体(a-3)の89.99～3.5重量%と
を共重合させて得られる共重合体(A)と、硬化剤
(B)とを含有することを特徴とする、樹脂組成物。

3. 一分子中に1個以上の有機酸組成物含有
を含有するビニル単量体類(a-1)の0.01～5重量
%と、一分子中に1個以上の水酸基を含有する單

團体の一部または全部を ϵ -カブロラクトンで表
性した形の、一般式



但し、式中の R_1 は水素原子またはメチル基
を表すものとし、また、 x は 1 ~ 6 なる整
数であるものとする。

示される単量体類(a-2)の 1.0 ~ 6.0 質量%と、
上記した単量体類(a-1)および(a-2)と共に可
能なビニル単量体類(a-3)の 89.99 ~ 3.5 質量%と
を共重合させて得られる、ガラス転移温度が 3.0
℃以下で、かつ、数平均分子量が 5,000 以下なる
共重合体(a)と、硬化剤(b)とを含有することを
特徴とする、樹脂組成物。

4. 前記した硬化剤(b)が、炭素数が 1 ~ 4 な
る一価アルコールでエーテル化されたメラミン樹
脂である、請求項 1、2 または 3 に記載の樹脂組

成物。

5. 前記した硬化剤(b)がポリイソシアネート
化合物である、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規にして有用なる樹脂組成物に関する。さらに詳細には、本発明は有機焼成エステル基含有単量体類と ϵ -カブロラクトン液性単量体類とを組合せた特定の共重合体と、硬化剤とを含有する、とりわけ、可燃性、付着性、耐候性付着性ならびに耐食性などにすぐれた皮膜を形成する樹脂組成物に関する。

そして、本発明の樹脂組成物は、とくに、塗料用、接着剤用またはシーリング剤用として、軟中、硬化型ハイソリッド用塗料のビニカルとして極めて有用なものである。

(従来の技術)

塗料分野にあっては、溶剤類の使用量を減らし、大気中への揮発分を減らす努力が払われ、ハイソリッド化への移行が趨勢であり、若々と実現への

一途を辿っている。

かかるハイソリッド化のためには、塗料用樹脂それ自身を低分子量のものとすると同時に、溶剤に対する溶解性をも向上させることが必要となる。

ところで、樹脂の構造に起因する溶解性の向上化に關し、ガラス転移温度を下げるという目的で、ポリエチレンやアルキド樹脂をブレンドせめたり、あるいは、水酸基やカルボキシル基などの濃度を調整したりして、溶解性のアップが図られている。

かくして、目的とする溶解性の向上化こそは達せられるが、その反面においては、一つには、樹脂の極性の低下に伴う、基材に対する付着性の低下や、耐食性の低下などが著しくなるという欠点が現われるし、二つには、低分子量化に伴って可燃性が僅漸に低下するという欠点も現われるようになる。

こうした諸々の欠点の存在を考慮してあされたのが、米国特許第4,546,046 号明細書に記述されているような、アクリル樹脂中の水酸基に対して

ϵ -カブロラクトンを付加せしめるという発明であって、実質、ラクトンの変性率を上げるにつれ、可燃性そのものの増大化は見られるものの、極端なる付着性の低下、ならびに耐候性付着性の低下が現われるようになる。

そうした中で、かかる付着性を改善すべく、いわゆる極性モノマーを共重合せしめるという方法が広く採用されてきているが、それらの點などが、アクリル酸やイタコン酸などの、樹脂の短い極性モノマーを用いるといふものであってみれば、溶解性の低下が著しく、したがって、現在のところ、これぞと言え得るような、決定的な解決手段が見い出されてはいないというものが、実状である。

(発明が解決しようとする課題)

しかるに、本発明者らは上述した如き従来技術における種々の欠点の存在に鑑みて、溶剤類に対する溶解性を低下させずに、可燃性や付着性などの特性を向上化せしめることのできる樹脂を求めて、試験、研究を開始した。

したがって、本発明が解決しようとする課題は、

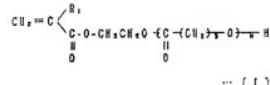
一にかかるて、とりわけ、硬化型ハイソリッド塗料のヒビクルとして有用なる、可挠性、付着性ならびに耐食性などが著しく改善された、しかも、有機溶剤への溶解性の上でも、何ら、問題を残すことの無い、実用的な樹脂組成物を提供することである。

(課題を解決するための手段)

そこで、本発明者は上述した如き発明が解決しようとする課題に頑張を合わせて、観察、検討を重ねた結果、有機酸エチル基含有單置体類とメタプロラクトン変性單置体類との併用にならる特定の共重合体と、硬化剤とを含有する樹脂組成物が、有機溶剤に対する溶解性は共よりのこと、可挠性、付着性、耐腐食性ならびに耐食性などにすぐれた皮膜を形成しうる樹脂組成物、就中、塗料用樹脂組成物、一層好適には、高固形塗料用樹脂組成物を見い出すに及んで、本発明を完成させに到った。

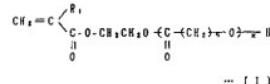
すなわち、本発明は有機酸エチル基含有單置体類(a-1)と、水酸基含有單置体の一郎または

全部をメタプロラクトンで変性した形の、一般式



但し、式中のR₁は水素原子またはメチル基を表わるものとし、また、xは1以上の整数であるものとする。

で示される單置体類(a-2)とを必須の反応性極性含有單置体成分とする單置体混合物を共重合させて得られる共重合体(A)、好ましくは、上記單置体類(a-1)の0.01～5重量%と、水酸基含有單置体の一郎または全部をメタプロラクトンで変性した形の、一般式



但し、式中のR₁は前出の通りであり、また、xは1～6なる整数であるものとする。
で示される單置体類(a-2)の1.0～6.0重量%と、上記した單置体類(a-1)および(a-2)と共に重合可能なビニル單置体(a-3)の89.99～3.5重量%とを共重合させて得られる共重合体、より好ましくは、ガラス転移温度が0℃以下で、かつ、數平均分子量が5,000以下なる低分子量共重合体(A)と、硬化剤(B)、好ましくは、メラミン樹脂またはポリイソシアネート化合物、より好ましくは、C₁～C₄なる一価アルコールでエーテル化されたメラミン樹脂、またはポリイソシアネート化合物とを含有する樹脂組成物を提供しようとするものである。

ここにおいて、まず、上記した共重合体(A)を調製するに当たって用いられる上記有機酸エチル基含有單置体類(a-1)として特に代表的なもののみを示すに留めれば、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]アシッドホスフェート、ポリエチレンジリコールの重合度が1～6なるモノ[2-(メタ)アクリロイルオキシポリエチレンジリコール]アシッドホスフェート、あるいはC₁～C₄なるアルキル基を有する、または、ベンジル基で更にエチル化された、ジ[2-(メタ)アクリロイルオキシアルキル]アシッドホスフェート類などである。

そして、当該有機酸エチル基含有單置体(a-1)の使用量としては、0.01～5重量%なる範囲内が好ましくは、0.1～2重量%なる範囲内が適切である。

0.01重量%未満では、付着性や耐食性などの特徴的な効果の発現化が期し得なくなるし、一方、5重量%を超える場合には、どうしても、得られる共重合体の有機溶剤への溶解性が極端に低下するようになり易く、したがって、たとえば、高固形分塗料の設計などの上で、支障を來たすようになるので、いずれの場合も、好ましくない。

なお、当該單置体(a-1)と共重合さずべき、下記するそれぞれ、單置体(a-2)、さらには、单置体(a-3)の使用量としては、前者(a-2)が1.0～6.0重量%、好ましくは、1.5～5.0重量%なる範囲内であり、後者(a-3)が89.99～3.5重量%、好ましくは、84.9～4.5重量%なる範囲内である。

次いで、前記した水酸基含有單置体の一部または全部をイーカプロラクトンで変性した形の、いわゆるイーカプロラクトン変性單置体（以下、ラクトン変性單置体と略称する。）とは、前掲の一般式〔1〕で示されるものであり、後掲する如き水酸基含有單置体に、イーカプロラクトンを1モル以上、好ましくは、1～6モル付加反応せしめた形の單置体類を、通常は、それぞれのモル数の付加物類の混合物を指称するものであり、そのうちでも特に代表的なもののものを例示するに留めれば、ダイセル化学工業（株）製の「プラクセルPMまたはPAシリーズ」などである。

かかるラクトン変性單置体を調製するために用いられる水酸基含有單置体としては、公知慣用の

ものが、いずれも使用できるが、そのうちでも特に代表的なものを例示するに留めれば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートもしくは2,3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートの如き（メタ）アクリレート類；ヒドロキシエチルビニルエーテルもしくはヒドロキシブチルビニルエーテルの如きビニルエーテル類；またはアリルアルコールもしくはヒドロキシエチルアリルエーテルの如きアリル化合物などである。

そして、この水酸基含有單置体の使用量としては、水酸基濃度8.0～200なる範囲内が好適である。

8.0未満では、どうしても、充分に硬化した樹脂を得ることが難しくなるし、一方、200を超える場合には、どうしても、得られる共重合体の溶解性が極端に低下するようになるので、いずれの場合も好ましくない。水酸基含有單置体中ににおけるラクトン変性單置体それ自体の使用量とし

ては、ラクトンが、最大、1/100nモル%が好適である。

n=2以上で、かつ、このnが増大するにつれて、ラクトン変性單置体の使用割合を上述の如くすることにより、素材への付着性や、層間付着性などの低下は免れられる。

すなわち、n=2で最大の5.0モル%、n=4で2.5モル%、そして、n=6で1.6モル%であり、こうした2～6なる範囲内で用いることができ、これがラクトン変性單置体を調製するさいの、水酸基含有單置体に対するイーカプロラクトンの付加量の範囲である。

さらに、当該共重合体(A)を調製するに当たって用いられる、前掲された、それぞれ、單置体類(a-1)および(a-2)と共重合可能なビニル單置体(a-3)としては、共重合性を有するものであれば、いずれも使用することができるが、そのうちでも特に代表的なものを例示するに留めれば、C₁～C₁₂なるアルキル（メタ）アクリレート類；ステレン、α-メチルスチレン、イープチルスチレ

ンもしくはビニルトルエンの如き芳香族ビニル單置体類；2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート；（メタ）アクリロニトリル；マレイン酸もしくはフマル酸とC₁～C₁₂なる一価アルコールとのモノマーないしはジエステル類；N-アルコキシメチル（メタ）アクリルアミドの如き（メタ）アクリルアミド類；N,N-ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート類；またはテトラフルオロエチレンもしくは、ヘキサフルオロブロビレンの如き含ふつ素ビニル單置体または併設ビニルなどである。

また、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸またはフマル酸などの不飽和カルボン酸類も使用できる。

以上に掲げられたそれぞれの單置体類を用いて共重合反応を行なうには、公知慣用の重合方法が適用できるが、それらのうちでも、ラジカル溶液重合によるのが望ましい。

とりわけ、低分子量の共重合体を調製するには、

メルカブトエタノール、チオグリセロールもしくはラウリルメルカブタンの如きメルカブタン化合物；あるいは2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンまたはメチルメタクリレート・ダイマーなどの公知慣用の連鎖移動剤の存在下で、140～180℃なる高温下で、あるいは低単量体濃度下で、反応を行なえばよく、それにより容易に目的とする当該共重合体(a)が得られる。

そして、上記したラジカル溶液重合による場合には、溶剤として、キシレン、「ソルベッソ」(アメリカ国エクソン社製の芳香族炭化水素系溶剤)、ローブタノール、イソブタノール、エチルアセテート、ブチルアセテート、メチルエチルケトンまたはメチルアミルケトンなどの、通常、ビニル(共)重合体の調製のさいに用いられるものが、そのまま、用いられる。

また、ラジカル重合開始剤としても、ベンゼンジルバーオキサイド、ラウロイルバーオキサイド、 γ -ブチルハイドロバーオキサイド、アセチルクロヘキサン、 γ -ブチルバーオキシベンゾエー

ト、 β -ブチルバーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 α -アミルバーオキシ-2-エチルヘキサノエートもしくは β -アミルバーオキシベンゾエートの如き各種の過酸化物；またはアゾビスイソブチロニトリルもしくはアゾビス(2-メチルプロピオニトリル)の如き各種のアゾ化合物などの、通常、ビニル(共)重合体の調製に用いられるものが、そのまま、用いられる。

さらに、アニオン重合やカチオン重合などのようなイオン重合もまた、反応活性基を一時的に保護せしめることにより、容易に行なうことができるので、かかるイオン重合法をも、適宜、用いればよい。

このようにして得られる当該共重合体(a)としては、30℃以下のガラス転移温度を有し、かつ、5,000以下の数平均分子量のもの、好ましくは、1,000～3,000なる範囲内の数平均分子量を有するものの使用が特に望ましい。

30℃を超えるガラス転移温度の共重合体の場合には、どうしても、溶剤に対する溶解性が不十

分となり易く、したがって、たとえば、高固形分塗料を調製することができなくなるし、また、5,000を超える共重合体の場合にも、かかる溶解性が極端に低下し、したがって、本発明の目的を達成することができなくなるので、いずれも、好ましくない。

他方、前記した硬化剤(b)としては、メラミン樹脂の使用が望ましく、さらには、ポリイソシアネート化合物などが使用できる。

そのうち、メラミン樹脂としては、アルキル化メラミン・ホルムアルデヒド樹脂の使用が望ましい。

かかるアルキル化メラミン・ホルムアルデヒド樹脂は、一般に、C₁～C₄なるアルキル基を有するものであり、メタノール、エタノール、ローブタノール、イソブロノール、ローブタノールまたはイソブタノールなどの一価アルコールを、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂と反応させるという常法により調製されるもの、つまり、一価アルコールでエーテル化されたメラミン樹脂である。

当該メラミン樹脂は単量体状または重合体状のいずれの状態でも用いることができる。好ましくは、ヘキサメトキシメラミンであり、「サイメル(Cyamel) 300」(三井サイアナミド有限公司製品)が、その典型的な市販品である。その他の有用な樹脂は、メトキシ・ブトキシ・メチルメラミンである。

また、ポリイソシアネート化合物として特に代表的なものののみを示すに留めれば、トリエンジイソシアネートもしくは、ヘキサメチレンジイソシアネートの如きジイソシアネート類；これらはジイソシアネート類とエチレングリコール、グリセリンもしくはトリメチロールプロパンの如き多価アルコール類との付加体；または水の1モルと上記の如きジイソシアネート類の3モルとの反応物などのような活性水素に対して反応性を有する過酸化イソシアネート類を持ったものであり、「バーノック DH-950 もしくは D-750」(大日本インキ化学工業(株)製品)または「デスマジール」(西ドイツ国バイエル社製品)などが、

その典型的な市販品である。

そして、共重合体(A)と硬化剤(B)との使用比率としては、まず、メラミン樹脂硬化剤の場合には、(A) : (B) の重量比が40 : 60 ~ 85 : 15なる範囲内、好ましくは、60 : 40 ~ 80 : 20なる範囲内が適切であり、次いで、ポリイソシアネート化合物硬化剤の場合には、(A) 中の水酸基と(B) 中のイソシアネート基との当量比が1.2 : 0.8 ~ 0.8 : 1.2なる範囲内、好ましくは、1 : 1となる範囲内が適切である。

(発明の効果)

このように、共重合体(A)成分(A)と硬化剤(B)成分とを主成分とする本発明の樹脂組成物は、塗装時における固体分濃度が70重量%以上という、極めて高い固体分濃度を持ったものであり、しかも、こうした本発明組成物を用いて得られる硬化塗膜は、可挠性、金属素材への付着性、耐食性ならびに耐候性などにすぐれるものであり、そのために、本発明の樹脂組成物は、器電機部、機械家具または建材などのライン塗装用として、

さらには、自動車用のトップコート用として用いられるのをはじめ、接着剤用として、あるいはシーリング剤用として、広範な分野に用いることができる。

(実施例)

次に、本発明を参考例、実施例および比較例により、一層、具体的に説明する。以下において、部および%は特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする。

参考例1 (共重合体(A)の調製例)

搅拌機、温度計、窒素ガス導入管および滴下漏斗を備えた4フロアラスコに、キシレンの300部およびn-ブタノールの40部を仕込み、窒素ガスを導入しつつ130℃に昇温したのち、次に示されるような原料混合物を、滴下漏斗により、8時間間に亘り等速で滴下した。

ステレン	250部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	200%
「グラクセルF A-1」(前出)	130%
エチルアクリレート	200%

メチルアクリレート 210部

アシッドホスフメオキシエチルモノ
メタクリレート 10部

メルカブトエタノール 40部

キシレン 38部

滴下終了後も、同温度に30分間のあいだ保持して反応を続行させ、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートの10部を加えて、さらに3時間、同温度に保持して反応を続行させて、目的共重合体(A)の溶液を得た。以下、これを共重合体(A-1)と略記するが、このものの特性値を第1表に示す。

参考例2 (同上)

滴下すべき原料混合物の組成を、次のように変更した以外は、参考例1と同様にして、共重合体(A-2)の溶液を得た。

ステレン 350部

メチルメタクリレート 60部

「グラクセルF A-2」(前出) 200部

2-ヒドロキシエチルアクリレート 160部

「ホスマーパー」(ユニケミカル (株) 製の樹脂系モノマー) 30部

n-ブチルアクリレート 200部

アゾビスイソブチロニトリル 50部

チオグリセロール 30部

この共重合体および共重合体溶液の特性値は第1表に示す通りである。

参考例3 (同上)

参考例1と同様の反応容器に、「ソルベツソ100」(前出社製品)の220部を仕込み、窒素ガスを導入しつつ、150℃に昇温したのち、次のような組成の原料混合物を、滴下漏斗により、6時間かけて等速で滴下した。

ステレン 250部

エチルアクリレート 110部

2-ヒドロキシエチルメタクリレート 180部

「グラクセルF A-4」(前出) 360部

「ホスマーパー」(前出社製品) 40部

メタクリル酸 10部

n-ブチルアクリレート 50部

1-アミルバーオキシ-2-エチル
ヘキサノエート 70%

Sec-フェニルエチルアルコール 50%

滴下終了後30分にして、1-アミルバーオキシ-2-エチルヘキサノートの10部と「ソルベッソ100」の50部とを30分のあいだ等速で滴下し、さらに4時間、同温に保持して反応を続行させ、目的とする共重合体(A)の溶液を得た。

共重合体とその溶液についての特性値は、第1表に示す通りである。

参考例4(同上)

次に示されるような組成の原料混合物を用いるように変更した以外は、参考例3と同様にして、目的とする共重合体(A)の溶液を得た。

ステレン 100部

ルーブルメタクリレート 150%

ラウリルメタクリレート 200%

「プラクセルF A-1」 500%

アシッドホスフォノオキシエチルモノメタクリレート 50%

1-アミルバーオキシ-2-エチルヘキサノエート 80%

メルカブトエタノール 50%

共重合体とその溶液についての特性値は、第1表に示す通りである。

参考例5(同上)

参考例1と同様の反応容器に、「ソルベッソ100」の300部とブチルセロソルブの112部とを仕込み、窒素ガスの導入下に、135℃に昇温し、次に示されるような組成の原料混合物を、滴下器により、5時間を要して滴下した。

ステレン 200部

2-エチルヘキシルメタクリレート 300%

4-ヒドロキシブチルアクリレート 150%

「プラクセルF A-1」 120%

「プラクセルF M-1」(前出) 150%

アシッドホスフォノオキシエチルモノアクリレート 20%

2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ベンゼンエチルベンゼン 60%

2-ブチルバーオキシ-2-エチルヘキサノエート 90%

滴下終了後も同温に5時間のあいだ保持して、目的とする共重合体(A)の溶液を得た。このもの

の特性値は、第1表に示す通りである。

参考例6(対照用共重合体の調製剤)

次のような組成をもった原料混合物を用いるように変更した以外は、参考例2と同様にして、対照用の共重合体(A'-2)の溶液を得た。

ステレン 350部

2-ヒドロキシエチルアクリレート 220%

メチルメタクリレート 80%

「ホスマーペ」 30%

ルーブルアクリレート 320%

アゾビスイソブチロニトリル 50%

チオグリセロール 30%

共重合体およびその溶液についての特性値は、第1表に示す通りである。

参考例7(同上)

滴下すべき原料混合物の組成を次のように変更した以外は、参考例2と同様にして、対照用の共重合体(A'-2)の溶液を得た。

ステレン 350部

メチルメタクリレート 70%

「プラクセルF A-2」 200%

2-ヒドロキシエチルアクリレート 150%

アクリル酸 30%

ルーブルアクリレート 200%

アゾビスイソブチロニトリル 50%

チオグリセロール 30%

このものについての特性値は、第1表に示す通りである。

参考例8(同上)

次に示される通りの組成の原料混合物を用いるように変更した以外は、参考例2と同様にして、対照用の共重合体(A'-3)の溶液を得た。

ステレン 350部

メチルメタクリレート 80%

2-ヒドロキシエチルアクリレート 220%

ルーブルアクリレート 320%

アクリル酸 30%

アゾビスイソブチロニトリル 50%

チオグリセロール 30%

このものについての特性値は、第1表に示す

特開平3-180049(8)

エリクセン；エリクセンテスターを用いて「**」

で表示

耐衝撃性；デュポン式試験機による500gのテスト

密着性；ゴバン目(10×10)にカットしたのちセ

ロファンテープ剥離を行なって、残った

エリアの数(残存ゴバン目数)を記述

耐食性；3.5℃におけるソルトスプレイ 240時間

後、セロファンテープにて剥離し、その

幅を測定して「**」で表示

層間密着性；それぞれの塗料を塗装し170℃で

20分間の焼き付けを行なってから

1時間後に、同じ塗料を再塗装し

150℃で20分間焼き付けしたのち、

ゴバン目(10×10)にカットしセロ

ファンテープ剥離を行なって、残存

ゴバン目数を表示

耐溶剤性；キシレンを浸したガーゼを用い、荷重

1.5kgで10回のラビングを行なった

のちの塗膜の状態を目的判定

通りである。

実施例1～5および比較例1～3

参考例1～8で得られた、それぞれの共重合体を用い、第2表に示されるような配合割合に従って、各種の樹脂組成物を得た。

次いで、かくして得られたクリヤー塗料なる各樹脂組成物を、メチルアミルケトンにより、フォードカップNo. 4で30秒となるように希釈した。その時点での不揮発分を測定し、これを「塗料不揮発分」として、同表に示した。

しかるのち、それぞれのクリヤー塗料を、厚みが0.6mmなるボンデライト共144處理鋼板に、エースプレーにより、乾燥膜厚が3.0～3.5μとなるように塗装し、次いで、160℃で20分間の焼き付けを行なった。

それぞれの硬化塗膜について、下記する如き要領で、諸性能の評価を行なった。それらの結果は、同表に示す通りである。

光沢；村上式光沢計(60°鏡面反射)

硬度；鉛筆硬度

第一表

	参考例					参考例		
	1	2	3	4	5	6	7	8
共重合体組成の呼び名	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A'-1	A'-2	A'-3
不揮発分(%)	70	70	80	80	70	70	70	70
25℃におけるガードナー粘度	K	L	M	J	J	U	M	V
水 調 整 剤	118	111.4	113	122	111.2	106.4	105.2	106.4
ガラス転移温度(℃)	3.8	1.2	0.2	-19.0	11.6	7.1	7.2	7.8
数平均分子量	1,600	1,800	2,000	2,050	1,600	1,300	1,800	2,000

表 2-2-2

配合割合 成形条件 (%)	実験例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
共重合体(A-1)	100							
-(A-2)		100						
-(A-3)			100					
-(A-4)				100				
-(A-5)					100			
-(A'-1)						100		
-(A'-2)							100	
-(A'-3)								100
硬化剤吸収分(サイメル 303J)	17.5	17.5	20.0	20.0	17.5			17.5
硬化剤吸収分(ホキキュア-2500J ¹¹⁾	1.5	1.5	1.6	1.6	1.5			1.5
光沢度(60°鏡面反射)	98	98	96	98	94	90	90	88
透明白度			H			2 H	2 H	2 H
エリクセン値(mm)	> 7	6.8	> 7	> 7	> 7	> 7	> 7	0.6
耐溶性(500 g × cm)	40~50	> 50	> 50	> 50	40~50	20~30	40~50	> 10
密着性			100/100			50/100	50/100	60/100
厚膜付着性			100/100			60/100	8/100	50/100
耐食性(ss)	2.0	2.0	1.0	1.0	2.0	2.0	企画試験	5.0
耐溶剂性	良	好	好	好	良	徐立ち	徐あり	良好
塗装不揮発分(%)	75.0	74.6	76.0	74.9	75.2	68.2	74.5	68.0

註1) ホキキュア-2500J — アメリカ国キング社製品

参考例9 [共重合体(A)の調製例]

ルーハブタンの代わりに、同量のメチルアミルケトンを用いるように変更した以外は、参考例1と同様にして、目的とする共重合体(A)の溶液を得た。以下、これを共重合体(A-9)と略記するが、この共重合体および共重合体溶液の特性値は、下記する通りである。

不揮発分	70%
2.5%におけるガードナー粘度	1.1
水酸基価	1.18
ガラス転移温度	3.8 °C
数平均分子量	1,700

実施例6および7

参考例9で得られた共重合体(A-9)を用い、第3表に示されるような配合割合に従って、各種の樹脂組成物を得た。

次いで、かくして得られたクリヤー塗料なる各種の樹脂組成物を、メチルアミルケトンにより、フォードカップNo. 4で30秒となるように希釈した。その時点での不揮発分を測定し、これを

「塗装不揮発分」として、同表に示した。

以後も、洗き付け条件を60°C~40分間と変更した以外は、実施例1~5および比較例1~3と同様にして、硬化盤盤を得、次いで、塗膜の諸性能の評価を行なった。それらの結果は、同表に示す通りである。

第2表および第3表からも明らかのように、本発明の樹脂組成物は、耐食性、耐間付着性ならびに基材付着性などにすぐれ、しかも、たとえば、塗料として用いた場合には、塗装不揮発分を著しく高めることができ、したがって、柄ははずれのハイシリッド燃料などなことが可能である。

代理人 斐理士 高 楊 穆 利

実験例		6	7
性別	年齢区分	実重量体積(4.5)	100
雄 成年 (公)	「ベーネークル 958g」 重さ区分 4.5kg 以下	4.5 「ジアホーリ ン	49.5
雌 成年 (母)	「650g 標準妊娠」 重さ区分 4.5kg 以上	4.5 「ジアホーリ ン	18.4
雄 未 就 性	未 就 性	98	96
雄 未 就 性	エリクセ ン	F	H
雄 未 就 性	海 南 猪	7	>50
雄 未 就 性	巴 蜀 猪	450kg < 600kg	100/100
雄 未 就 性	西 昌 猪	性(m)	100/100
雄 未 就 性	台 湾 猪	性(w)	2.7
雄 未 就 性	白 羽 豚	性	無
雄 未 就 性	不 確 定	未 定	好
雄 未 就 性	未 定	68	76

同別社製のガリソンシアホニト作合物

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-167423

(43)Date of publication of application : 11.06.2002

(51)Int.CI.

C08G 18/62

C09D151/08

C09D175/00

(21)Application number : 2000-366334

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 30.11.2000

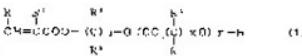
(72)Inventor : OKAZAKI AKIRA

(54) CURABLE RESIN COMPOSITION USING LOW-LACTONE MODIFIED HYDROXYALKYL (METH)ACRYLIC ESTER COMPOSITION AND COATING MATERIAL THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable coating material composition whereby a coating film which long potlife, improved workability, high level balance of acid resistance and excoriation resistance and excellent flexibility and adhesion in recoating is obtained even if it has an isocyanate curable property.

SOLUTION: The curable resin composition contains, as essential components, (A) 0.5–80 pts.wt. curable oligomer of obtained by using a low-lactone modified hydroxyalkyl (meth)acrylic ester composition wherein the ratio of a monomer having 2 or more lactone chains ($n \geq 2$) is less than 50% and which is obtained by the formula [wherein R, R₁, R₂ and R₃ are independently H or methyl group; (j) is an integer of 2–6; R₄ and R₅ of each x_n pieces are independently H or a 1–12C alkyl group; (x) is 4–7; (n) is 0 or an integer of 1 or above; the average value of (n) in the composition is 0.3 or more and less than 1.0] and (B) 0.5–50 pts.wt. polyisocyanate compound.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

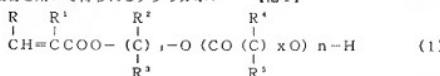
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で表される、ラクトン2連鎖以上($n \geq 2$)の単量体の割合が50% (GPC面積%)未満の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)

アクリル酸エチル組成物を用いて得られるアクリルボキ



(式中、R、R¹、R²及びR³は独立的に水素又はメチル基であり、Jは2～6の整数であり、x n個のR⁴及びR⁵は独立的に水素であるか、又は炭素原子1～12のアルキル基であり、xは4～7であり、そしてnは0又は1以上の整数であり、組成物中のnの平均値は0.3以上、1.0未満である。)

【請求項2】 アクリルボリオール樹脂(A)が、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エチル組成物に、カルボキシル基含有ビニル系単量体と、これ以外のビニル系単量体とを反応させて得られる、カルボキシル基及び架橋性官能基を有するビニル系共重合体である請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 アクリルボリオール樹脂(A)が、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エチル組成物を重合して得られるヒドロキシル基含有樹脂と、無水(メタ)アクリル酸とを反応させ、次いで、得られる反応生成物に、カルボキシル基含有ビニル系単量体と、これ以外のビニル系単量体とを反応させて得られるカルボキシル基及び架橋性官能基を有するビニル系共重合体である請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 アクリルボリオール樹脂(A)が、ヒドロキシル基含有樹脂として、請求項3記載のヒドロキシル基含有樹脂と、ヒドロキシル基含有ウレタン樹脂、ヒドロキシル基含有エポキシ樹脂、ヒドロキシル基含有セルロース誘導体及びヒドロキシル基含有ポリエチル樹脂よりなる群から選ばれる1種以上の樹脂とを用いて得られるものである請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 アクリルボリオール樹脂(A)が、ヒドロキシル基含有樹脂として、請求項3記載のヒドロキシル基含有樹脂及びヒドロキシル基含有ウレタン樹脂を用いて得られるものである請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項6】 ポリイソシアネート化合物(B)が、ポリイソシアネート化合物にエポキシ樹脂を含有するものである請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項7】 ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エチルが、ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸エチルである請求項1～6のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項8】 (1)アクリルボリオール樹脂(A)とポリイソシアネート化合物(B)との混合物を、水性媒

*リオール樹脂(A)0.5～80重量部およびポリイソシアネート化合物(B)0.5～50重量部を必須成分として含有する硬化性樹脂組成物(ただし、(A)と(B)の合計は100重量部を超えない)。

【化1】

10 体中に分散し、架橋させて得られた架橋粒子、又は(i)少なくとも低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エチル組成物を含む重合性エチレン系不飽和化合物を、架橋したウレタン-尿素粒子を分散させた水中で重合して得られたウレタン-尿素/エチレン系樹脂複合型架橋粒子のいずれかを、被膜形成性樹脂成分として含有することを特徴とする塗料。

【請求項9】 被膜形成性樹脂成分として、粒子径が1μm以下で、かつ、架橋間平均分子量が3000～2,000なる範囲内の架橋粒子を50重量%より多く含有することを特徴とする請求項8に記載の塗料。

【請求項10】 前記した架橋粒子が、100℃以下の造膜温度を有することを特徴とする請求項8又は9に記載の塗料。

【請求項11】 前記した被膜形成性樹脂成分における、前記した架橋粒子の含有率が70重量%以上である請求項8～10のいずれかに記載の塗料。

【請求項12】 前記した被膜形成性樹脂成分として、架橋粒子と共に架橋剤を1～25重量%含有することを特徴とする請求項8～11のいずれかに記載の塗料。

30 【請求項13】 前記した被膜形成性樹脂成分として、さらに該架橋粒子以外の反応性基含有被膜形成性樹脂を含有することを特徴とする請求項8～12のいずれかに記載の塗料。

【請求項14】 前記した架橋粒子が、顔料を内包するものである請求項8～13のいずれかに記載の塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、2連鎖以上のラクトン連鎖を低減したラクトンで変性されたヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エチル組成物を用いて得られるアクリルボリオール樹脂(A)0.5～80重量部およびポリイソシアネート化合物(B)0.5～50重量部を必須成分として含有する硬化性樹脂組成物(ただし、(A)と(B)の合計は100重量部を超えない)、該硬化性樹脂組成物から得られる架橋粒子の製法及びウレタン-尿素/エチレン系樹脂複合型架橋粒子の製法、及びそれぞれの架橋粒子を必須の被膜形成性成分として含有することから成る塗料に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、コーティング分野におけるアクリ

ル系塗料の重要性が高まっている。その理由は他のアルキッド樹脂、ポリエスチル樹脂、エボキシ樹脂と比較し耐候性、耐化学薬品性、耐汚染性等において優れた特徴を持つからである。そのため自動車、家庭電器、金属、建材等あらゆる分野にアクリル系コーティングが使用されるに至っている。自動車塗膜においては、塗膜の耐久性、特に酸性雨による雨じみ、及び洗車ブラシや走行中に舞い上がる砂粒によるスリ傷が問題視されている。例えば、自動車車体等の上塗りのクリアーコートはアクリル樹脂／メラミン樹脂よりもなっていることが多いが、メラミン樹脂が耐酸性を低下させる原因となっていることが明らかになり、メラミン樹脂を含まない新規な架橋方式の塗料が提案されている（特開昭63-22123号公報、特開昭63-108048号公報）。しかし、これらの塗料はメラミン系熱硬化塗料と比べて価格が高価である及びメラミン系熱硬化塗料との付着性が劣るという問題を有している。

【0003】アクリル樹脂の中でも水酸基を有するモノマーを共重合させたアクリルボリオールは水酸基と反応し得る架橋剤、例えばポリイソシアネートやメラミン樹脂等を配合した常温硬化あるいは焼付硬化塗料に広く用されている。塗膜への密着性、耐ガソリン性を付与する上にも、これら水酸基を有するアクリルモノマーは不可欠である。このような水酸基を有するモノマーとしてはアクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル等が従来から用いられている。しかしながら、これらのモノマーを共重合したアクリルボリオールの水酸基は剛直なアクリル樹脂骨格の主鎖に極めて近い位置に存在するため架橋剤との反応性が充分ではない。これらの改善目的のために、4-ヒドロキシチルアクリレートが提案されているが、まだ反応性も充分とは言い難い。

【0004】このような問題の解決策として、従来では、耐擦傷性については、例えば ε -カーブラクトンを付加反応させたヒドロキシアルキルアクリル酸エステル、あるいはヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルを用い、そのモノマーと共に重合されることによって得た ε -カーブラクトン変性アクリル樹脂とメラミン硬化剤を用いたクリヤーコートを応用したもののが知られており（特開昭64-66274号公報）、また、酸性雨に対しては、例えばアクリル樹脂とメラミン硬化剤にカルボン酸とエボキシの反応を併用したクリヤーコートを応用したものが知られている（特開平4-114069号公報）。

【0005】しかしながら、前者の技術ではラクトン変性（メタ）アクリレートにおいてはラクトンの連鎖分布が広く、かつラクトン連鎖数（n）が大きくなることにより、硬化反応性や柔軟性が改善する反面、硬度や耐酸性等が低下したりする問題が生じることがある。例えば、上記ラクトン連鎖が多い ε -カーブラクトンを付加

反応させたヒドロキシアルキルアクリル酸エステル、あるいはヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルを自動車用トップコート塗料原料として用いる場合、製品の単位重量当たりの水酸基価が低くなる為、水酸基価の調整の為には多量に使用することが必要となり、これにより耐擦傷性以外の光沢や耐酸性等他の要求項目を損なうことがある。又、ラクトン変性ヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルを多量に仕込むこと無しに、水酸基価を調整する為に、ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルやヒドロキシチルアクリル酸エステルで調整することがあるが、この場合は可溶性と硬度のバランスの良い $n=1$ のラクトン單一連鎖ヒドロキシアルキル（メタ）アクリルエステルの割合が少なくなる。

【0006】また、後者の技術では耐酸性に優れた塗膜は得られるものの、耐擦傷性については不十分であった。また、より高度な耐酸性を得るために、最表面層のクリヤーコートの硬化塗膜のガラス転移温度を高めることが有効な方法であることが知られているが、この場合、塗膜の耐擦傷性のみでなく、耐屈曲性及びリコート時の密着性も低下するなど、好ましくない事態を招来するという問題があった。

【0007】一方、イソシアネート硬化性では優れた耐酸性、付着性、耐水性、硬度を示すが、メラミン塗料に比べてボットライフが短いとともに、樹脂の架橋が不十分で塗膜の耐擦傷性が低いという問題がある。特開平5-1483113号公報には、美感を損なわずに、経済性や作業性などの諸特性を備え、かつ、耐酸性をも満足させ得る、高度の耐酸性金属被覆被膜を与え、しかも、従来のメラミン樹脂硬化剤を使用してもなお、耐酸性などに何らの問題をも発生させないような特定の架橋粒子を、被膜形成性樹脂成分の主樹脂とする塗料が提案されている。耐擦傷性に関しては、変性ヒドロキシ（メタ）アクリレート等（PCL-F等）を使用することにより改善できるが、ラクトン連鎖長の長い既存のPCL-Fによってはその改善は不充分である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、イソシアネート硬化性の優れた耐酸性、付着性、耐水性、硬度を生かしながら、十分なボットライフを有し、耐擦傷性等の問題を解決した硬化性塗料組成物を提供することである。

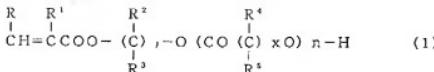
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決するために観察した結果、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステルとラクトンモノマーの反応モル比（前者モル数／後者モル数）を大きくして反応させることにより得られるラクトン2連鎖以上（n≥2）の単環体の割合を低減したラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物を用いて得られるアクリルボリオール樹脂（A）0.5～80重量

部およびポリイソシアネート化合物（B）0.5～5.0重量部以上を必須成分として含有する硬化性樹脂組成物が前記要求を満たすものであることを見出し、本発明を完成了。

【0010】すなわち、本発明の第1は、一般式（1）で表される、ラクトン2連鎖以上（n≥2）の単量体の割合が50%（GPC面積%）未満の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物を用いて得られるアクリルボリオール樹脂（A）0.5～8.0重量部およびポリイソシアネート化合物（B）0.5～5.0重量部を必須成分として含有する硬化性樹脂組成物（ただし、（A）と（B）の合計は10.0重量部を超えない）を提供する。

【化2】



（式中、R、R¹、R²及びR³は独立的に水素又はメチル基であり、jは2～6の整数であり、x n個のR⁴及びR⁵は独立的に水素であるか、又は炭素原子1～12のアルキル基であり、xは4～7であり、そしてnは0又は1以上の整数であり、組成物中のnの平均値は0.3以上、1.0未満である。）

本発明の第2は、アクリルボリオール樹脂（A）が、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物に、カルボキシル基含有ビニル系单量体と、これ以外のビニル系单量体とを反応させて得られる、カルボキシル基及び架橋性官能基を有するビニル系共重合体である本発明の第1に記載の硬化性樹脂組成物を提供する。本発明の第3は、アクリルボリオール樹脂（A）が、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物を重合して得られるヒドロキシアル基含有樹脂と、無水（メタ）アクリル酸とを反応させ、次いで、得られる反応生成物に、カルボキシル基含有ビニル系单量体と、これ以外のビニル系单量体とを反応させて得られるカルボキシル基及び架橋性官能基を有するビニル系共重合体である本発明の第1に記載の硬化性樹脂組成物を提供する。本発明の第4は、アクリルボリオール樹脂（A）が、ヒドロキシル基含有樹脂と、ヒドロキシル基含有ウレタン樹脂、ヒドロキシル基含有エポキシ樹脂、ヒドロキシル基含有セルロース誘導体及びヒドロキシル基含有ポリエチル樹脂よりなる群から選ばれる1種以上の樹脂とを用いて得られるものである。本発明の第1に記載の硬化性樹脂組成物を提供する。本発明の第5は、アクリルボリオール樹脂（A）が、ヒドロキシル基含有樹脂として、本発明の第3に記載のヒドロキシル基含有樹脂及びヒドロキシル基含有ウレタン樹脂を用いて得られるものである本発明の第1に記載の硬化性樹脂組成物を提供する。本発明の第6は、ポリイソシアネート化合物（B）が、ポリイソシアネート化合物にエポキシ樹脂を含有するものである本発明の第1に記載の硬化性樹脂組成物を提供する。本発明の第7は、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステルが、ヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸エステルである本発明の第1～6のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を提供

する。本発明の第8は、（1）アクリルボリオール樹脂（A）とポリイソシアネート化合物（B）との混合物を、水性媒中に分散し、架橋させて得られた架橋粒子、又は（ii）少なくとも低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物を含む重合性エチレン系不飽和化合物を、架橋したウレタン-尿素粒子を分散させた水中で重合して得られたウレタン-尿素／エチレン系樹脂複合型架橋粒子のいずれかを、被膜形成性樹脂成分として含有することを特徴とする塗料を提供する。本発明の第9は、被膜形成性樹脂成分として、粒子径が1μm以下で、かつ、架橋間平均分子量が300～2,000なる範囲内の架橋粒子を5.0重量%よりも多く含有することを特徴とする本発明の第8に記載の塗料を提供する。本発明の第10は、前記した架橋粒子が、100℃以下の造膜温度を有することを特徴とする本発明の第8又は9に記載の塗料を提供する。本発明の第11は、前記した被膜形成性樹脂成分中における、前記した架橋粒子の含有率が7.0重量%以上である本発明の第8～10のいずれかに記載の塗料を提供する。本発明の第12は、前記した被膜形成性樹脂成分として、架橋粒子と共に架橋剤を1～2.5重量%含有することを特徴とする本発明の第8～11のいずれかに記載の塗料を提供する。本発明の第13は、前記した被膜形成性樹脂成分として、さらに該架橋粒子以外の反応性基含有被膜形成性樹脂を含有することを特徴とする本発明の第8～12のいずれかに記載の塗料を提供する。本発明の第14は、前記した架橋粒子が、顔料を内包するものである本発明の第8～13のいずれかに記載の塗料を提供する。

【0011】

【発明の実施の態様】本発明に用いる、一般式（1）で表される、ラクトン2連鎖以上（n≥2）の単量体の割合が50%（GPC面積%）未満の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物は、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステルにラクトンを環開重合させボリラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステルを製造するに際し、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステルとラクトンモノマーの反応モル比率を1より大きくして反応させて得

られる組成物より成る。さらに詳しくは、酸素を含む雰囲気中、ラクトンヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エチルと、1000ppmよりも少ない触媒及びヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エチルの重合を防ぐための1重量%よりも少ない抑制剤の存在下に、約80~約140°Cの温度で反応させて得られる組成物より成る。

【0012】本発明に用いる上記組成物を得るにあたって、ラクトン連鎖を低減させる為に、ヒドロキシアルキル酸エチル(HEA)やヒドロキシアルキルクリル酸エチル(HEMA)等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートに対するラクトン仕込モル比を1未満にして反応を行う。本発明で用いる触媒は、種々の有機及び無機の金属化合物であるが、好みの触媒は、塩化第一ズム、モノブチルスズトリース-2-エチルヘキサネット、オクタン酸第一ズム、ジブチルスズジラウレートのようなスズ系化合物等である。これによりラクトン連鎖を低減させたカプロラクトン性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エチル組成物を製造し得ることになる。ラクトン連鎖を低減の一途、未反応のHEA又はHEMAが残存することになるが、HEA及びHEMAを単独で用いること多く、50重量%以下であれば混合モノマーであっても許容可能となることが多い。

【0013】従来、水酸基を有する物質にε-カプロラクトンを開環重合させるには、130~230°Cでテトラブチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラブチルチタネート等のようなチタン系の触媒を添加することによって開環重合を行なっているが、水酸基を有する(メタ)アクリル酸エチルにて130°C以上の温度条件でε-カプロラクトンを付加しようとしても、(メタ)アクリル酸エチル自体が然重合を起し、目的物を得ることは困難である。130°Cよりも低い温度では(メタ)アクリル酸エチル自体の重合は防止できてもε-カプロラクトンの開環反応速度が非常に遅い。

【0014】チタン系の触媒は比較的活性が強く目的物を得ることが可能であるが、この触媒は、同時にエステル交換触媒として極めて活性が強い為、反応中にエステル交換反応が進行し、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エチル2モルから多価アルコールがはずれ、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを副生する。このようなジ(メタ)アクリレートは沸点が高いため、目的物との分離が困難である。かつこれらの副生物を含んだ目的物を他の(メタ)アクリル酸エチルと溶媒中でラジカル共重合させると、樹脂は三次元架橋が生じ粘度が著しく増大するか、さらにはゲル化に到つてしまう。この為に触媒活性が強く、80~130°Cの低い温度、かつ少ない触媒量で十分反応が進行し、しかも、エステル交換反応によるジ(メタ)アクリレートの副生量が少ないので触媒を使用することが望ましい。本発明に用い

られる触媒としてハロゲン化第1スズやモノブチルスズトリース-2-エチルヘキサネット、オクタン酸第一ズム、ジブチルスズジラウレート等が使用可能である。これらの中でも、モノブチルスズトリース-2-エチルヘキサネットを用いることが着色がより低減でき、又エステル交換反応がより少なくなることで、触媒濃度を増やすことが出来、反応時間短縮の点でも非常に優れていてより好ましい。この触媒を用いる場合の添加量としては、1~1000ppm好ましくは1~500ppmである。

【0015】前記組成物製造に用い得るヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エチルとしては、2-ヒドロキシアルキルメタクリル酸エチル、2-ヒドロキシエチルアクリル酸エチル、ヒドロキシプロピルメタクリル酸エチル、ヒドロキシプロピルアクリル酸エチル、1,4-ブチレングリコールモノメタクリル酸エチル、1,4-ブチレングリコールモノアクリル酸エチル等が挙げられる。

【0016】ラクトンはヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エチル1モルに対し、0.3~1.0モル未満、好ましくは0.35~1モル、さらに好ましくは0.5~0.75モル反応させる。ラクトンの反応量が多いと、ラクトン連鎖が多くなり、塗料原料として用いると硬化反応性や柔軟性は良くなる反面、硬化物の硬度や耐酸性が低下する。又、0.3より小さいと耐擦傷性が悪くなる。しかしながら、実際には、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エチル1モルに対し、ラクトンを1モル反応させた場合、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エチルの水酸基へのラクトンの開環反応速度と生成物のカプロラクトン末端の水酸基へのラクトンの開環反応速度がほとんど変わらぬため反応物は、前記式(1)で表される化合物である。

【0017】上記反応組成物には、n=0の未反応物から、n=1、2、3、4、5…のポリカプロラクトンに到るまで統計的に分布する。ここでnは2以下であることが好ましく、組成物中のnの平均値は0.3から1.0未満であることが好ましい。しかしながら、これらを分離精製することは工業的に難しい為、2連鎖以上のものの生成量を少なくする為に、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エチル1モルに対しε-カプロラクトンの仕込反応量を1未満に低減する。又、ラクトンとしてはε-カプロラクトン、トリメチルカプロラクトン、ε-ペラロラクトン、α-ブチロラクトン又はこれらの混合物を使用することができます。

【0018】反応温度は80~150°C、好ましくは100~140°Cである。80°Cより低いと反応が遅く、150°Cより高いと反応中に(メタ)アクリル化合物の熱重合が起り、ゲル化する危険性がある。反応系には重合抑制剤を添加することが好ましい。重合抑制剤としてはハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン等を0.01~1%、好ましくは

0、03～0.5%の範囲で用いる。反応系には窒素のような不活性ガスを通じるとラジカル重合が起りやすくなるため、全くガスを通さないか、あるいは、空気等を通じることが反応物の熱重合を防止するのに役立つ。

【0019】本発明にかかる上記製法により製造される低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エチル組成物は、残留ラクトンの含有量が0～10重量%であり、残留ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エチルの含有量が20重量%以上50重量%までであり、ジ(メタ)アクリレート副生物の含有量が2重量%又はそれ以下であり、ミカエル付加、(メタ)アクリル重合、エチル交換又はその他の副反応から得られる副生物の含有量が10重量%以下であり、触媒の含有量が100ppmよりも少なく、重合抑制剤の含有量が1重量%以下である。

【0020】本発明で用いる低ラクトン変性(メタ)アクリル酸エチル組成物は、単独で、または他のラジカル重合性単体量と共重合させることにより、架橋剤との反応性が優れ、かつ、可塑性に富んだアクリルポリオール樹脂(単に(メタ)アクリル樹脂と言うこともある)を提供することができ、本発明の塗料用硬化性樹脂組成物の材料として応用できる。

【0021】本発明にかかるアクリルポリオール樹脂(A)は、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エチル組成物に、カルボキシル基含有ビニル系単量体と、これ以外のビニル系単量体とを反応させて得られるカルボキシル基及び架橋性官能基を有するビニル系共重合体である。本発明で用いるカルボキシル基含有ビニル系単量体としては、特に代表的なものを例示するととどめれば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、(無水)マレイイン酸またはフマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸等の α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸等が挙げられる。

【0022】その他のビニル系単量体としては、イソシアネート基含有不飽和単量体、活性水素含有重合性単量体及びその他の重合性不飽和単量体が挙げられ、次のものが例示される。(メタ)アクリル酸エチルとして、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル等の(メタ)アクリル酸の炭素数1～20のアルキル又は環状アルキルエチル；(メタ)アクリル酸ベンジル等の(メタ)アクリル酸エチル類；(メタ)アクリル酸メトキシブチル、(メタ)アクリル酸エ

トキシブチル等の(メタ)アクリル酸の炭素数2～8のアルコキシアルキルエチル、ビスコース3F(大阪有機化学社製、商品名、以下同様の意味を示す)、同上3MF、同上8F、同上8MF、バーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、N-2-プロピルバーフルオロオクタンスルホン酸アミドエチル(メタ)アクリレート、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等の含フッ素ビニル系単量体；N、N'-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N'-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N'-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N'-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、アリールグリジルエーテル、メチロールアクリルアミドなどのアルキルエーテル化物、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸クロライド、塩化ビニル、塩化ビニリデン、(メタ)アクリロニトリル、

20 メタクリロキシアルキルトリメキシラン、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル系単量体；(メタ)アクリロイン、ブタジエン、イソブレン、メチルイソブロペニルケトン等が挙げられ、これらは1種もしくは2種以上混合して用いる。

【0023】活性水素含有重合性単量体としては、下記水酸基含有(メタ)アクリル酸エチル、アミノ基含有(メタ)アクリル酸エチル等が挙げられ、これらは混合して使用することができる。水酸基含有(メタ)アクリル酸エチルとしては、例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸エチル、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリル酸エチル、ヒドロキシプロピルアクリレート、2、3-ジヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-エトキシエチルアクリレート等の(メタ)アクリル酸の炭素数2～8のヒドロキシアルキルエチル等、2-ヒドロキシ-3-フェノキシエチルアクリレート更にアクリル酸又はメタクリル酸とグリコール(炭素数2～20)との等モル付加物、ラブクラセルFM-1(ダイセル化学工業(株)製、商品名、以下同様)、F

40 M-2、FM-3、FM-4、FM-5、FA-1、FA-2、FA-3、FA-4、FA-5等のカプロラクトン変性(メタ)アクリル酸エチル等が挙げられる。これらは単独で、あるいは2種以上混合して用いてよい。アミノ基含有(メタ)アクリル酸エチルとしては、例えばジメチルアミノエチル(メタ)アクリル酸エチル、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリル酸エチルなどの(メタ)アクリル酸のアミノアルキルエチル；(メタ)アクリルアミド等が挙げられ、これらは混合して使用することができる。

【0024】イソシアネート基含有単量体としては、例えばイソシアネートエチル(メタ)アクリル酸エテ

ル、イソシアネートプロピル（メタ）アクリル酸エスチル、イソシアネートブチル（メタ）アクリル酸エスチル、イソシアネートヘキシル（メタ）アクリル酸エスチル、m-ソイプロペニル- α 、 α' -ジメチルベンジルイソシアネート、m-エチレニル- α 、 α' -ジメチルベンジルイソシアネートなどが挙げられ、さらにヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸エスチル等の前記活性水素含有重合性モノマーにヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物を付加してなる不飽和化合物が挙げられ、これらは混合して使用することができる。上記他のビニル系单量体は、混合して使用することも可能であり、所望の物性に応じて選択して使用される。

【0025】本発明で用いるアクリルボリオール樹脂は、公知の溶液重合法によりラジカル重合開始剤の存在下でラジカル重合することによって製造される。上記ラジカル重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、t-ブチルハイドロパーオキサイド、クミルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物開始剤や、アソビスイソブチロニトリル、アソビスマジメチルバレノニトリル等のアソ系開始剤が使用できる。溶液重合に用いる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート等のエステル系；ジオキサン、エチレングリコルジブチルエーテル等のエーテル系；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系などの溶剤が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して使用できる。

【0026】上記重合に使用する反応器としては、攪拌機、乾燥管付還流冷却器を備えた反応器や、二軸押出機が好ましく使用される。重合温度、重合時間は、本発明の低ラクタント性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸組成物、カルボキシル基含有ビニル系单量体及び上記他のビニル系单量体等のそれぞれの種類、仕込み比率、触媒の種類と量、さらには反応装置により異なり、特に制限されるものではなく、目的とする硬軟性オリゴマーまたは（共）重合体アクリル樹脂の用途、塗料に要求される塗膜物性等により適宜決められる。こうした重合反応は、前記有機溶媒中で、前記通常のラジカル重合開始剤を用いて、60～150℃程度の温度で行なわれる。

【0027】本発明で用いるアクリルボリオール樹脂は、分子量、組成ならびに構造を、容易に、設計できるものであるし、また、耐候性にも優れているものである处から、耐蝕性を必要とする、幅広い用途に、適用可能となる、斬新な架橋微粒子を有する。

【0028】本発明で用いるヒドロキシ基含有樹脂中の水酸基含有量は、水酸基値として10以上であることが

望ましく、水酸基値が10よりも少ないと、どうしてもビニル基の導入が不十分となり、ひいてはカルボキシル基含有重合性单量体を含む種々の重合性单量体との共重合が不十分となり、結局は水分散性が低下するようになる場合が多くあるからである。また、ポリイソシアネート化合物（B）（疎水性架橋剤）との反応が不十分となり、その結果、架橋密度が低下して充分なる耐蝕性が得られないということになる。

【0029】一方、疎水部となる該共重合体中には、酸成分をも含んで居てもよいが、その場合には、酸価として10迄であるのが望ましい。かかる酸成分を、酸価として10よりも多く含むようになると、どうしても親水性が高くなり、コア・シェル構造が崩れ、疎水性架橋剤を内包したものの安定性が低下するようになる。

【0030】また、本発明で用いるアクリルボリオール樹脂（A）の数平均分子量としては、3,000～10,000なる範囲内が適切である。好ましくは、3,000～5,000なる範囲内が適切である。数平均分子量が3,000よりも小さいと、どうしてもポリイソシアネート化合物（B）（疎水性架橋剤）を安定に粒子内に取り込めなくなるため、また、充分なる耐水性ならびに塗膜外観をはじめとする諸塗膜物性が得られないことがあるから好ましくない。一方、数平均分子量が10,000よりも大きいと、どうしても、ゲル化したり、あるいは、転相乳化時の増粘が大きくなり、ひいては、良好なる水分散体の生成が困難になる処から好ましくない。

【0031】また、親水セグメントとなるカルボキシル基含有ビニル系单量体の含有量としては、樹脂が自己乳化するための最小限度量として、酸価が10であることが必要である。ここで、親水セグメントとしてはカルボキシル基を用いるが、カルボン酸の状態では充分なる親水性を有しないものであるために、通常、アミン塩ととして親水性を増大させるのがよい。

【0032】カルボキシル基の含有量が多くても、アミンで中和したカルボン酸塩が少なければ、樹脂は自己乳化性を発現しない。すなわち、アミンによる中和率が高すぎると水溶化する場合であっても、中和率を下げれば水分散性樹脂となる。ただし、好ましくは、組成上、含有するカルボキシル基を100%中和したとしても、水溶性にならないように設計すべきである。

【0033】また、カルボキシル基は、それ自体極性が高いものであるために、その含有量が60重量%を超えると、耐食性などに悪影響が出て来るため好ましく無い。本発明の低ラクタント性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸組成物の含有量も、架橋剤との反応を考えると、得られる当該ビニル系共重合体の水酸基値として10以上となる量は必要である。

【0034】しかし、この本発明の低ラクタント性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸組成物の含有量が水

酸基価として300を超えるような樹脂では、耐蝕性に悪影響が出るため、そのような含有量は好ましくない。

【0035】本発明にかかるアクリルポリオール樹脂(Ⓐ)は、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エチル組成物を重合して得られるヒドロキシル基含有樹脂と無水(メタ)アクリル酸とを反応させ、次いで、得られる反応生成物に、前記カルボキシル基含有ビニル系单量体と、前記これまでのビニル系单量体とを反応させて得られるカルボキシル基及び架橋性官能基を有するビニル系共重合体でもよい。

【0036】また、本発明にかかるアクリルポリオール樹脂(Ⓐ)はヒドロキシル基含有樹脂として、前記ヒドロキシル基含有樹脂と、ヒドロキシル基含有ウレタン樹脂、ヒドロキシル基含有エポキシ樹脂、ヒドロキシル基含有セルロース誘導体及びヒドロキシル基含有エチル樹脂よりなる群から選ばれる1種以上の樹脂とを用いて得られるものであってもよい。

【0037】この場合には、かかるヒドロキシル基含有樹脂は、自己分散性を持たない、疎水性の樹脂を使用すべきである。そうした疎水性の非自己分散性樹脂に、無水(メタ)アクリル酸という特定の酸無水物を反応せしめることによって、容易に、ビニル基を導入することができる。

【0038】この種の共重合体は、疎水部と親水部とを異にする、コア・シェル型の粒子を形成する。そのため、ポリソシアネット化合物(Ⓑ)(疎水性架橋剤)を含めしめたのちの分散安定性が、格段に優れた架橋粒子を形成する処となる。

【0039】また、この種の共重合体は、カルボキシル基の中和率が高くとも、転相乳化後においては、コア・シェル構造となるために、水溶性樹脂とはならない。言換えれば、疎水性架橋剤のような疎水性物質を取り込む能力に優れた樹脂系であると言い得る。

【0040】さらに、こうした製法によれば、かかるヒドロキシル基含有樹脂は、ラジカル重合系の樹脂に限定されること無く、縮合系の樹脂を併用することも可能である。各種の、求められる耐蝕性のグレードあるいは用途などにより、適した樹脂を選定、併用することができるというメリットを有する。加えて、種々の縮合系の樹脂を用いて、容易に架橋粒子を製造する方法は、従来に、まさしく皆無であると言える。こうした斬新なる形の架橋粒子を用いることによって、はじめて、耐蝕性に優れた、新規にして有用なる塗料の提供が可能となる訳である。

【0041】ところで、当該ヒドロキシル基含有樹脂にグリシジル基を共重合せしめることも、また、可能である。かかるグリシジル基は、転相乳化後において、粒子内のコア部に含まれ、隣接粒子のシェル部に含まれるカルボキシル基から離離されるために、このように、ヒドロキシル基含有ビニル系樹脂にグリシジル基を共重合せ

しめる場合には、分散安定性に優れた(詳細には、経時的において、ゲル化することの無い)、極めて良好なる架橋粒子が得られる。

【0042】グリシジル基の一部は、粒子生成後に、ポリソシアネット化合物(Ⓑ)(疎水性架橋剤)中に含まれる、あるいは、コア部となる共重合体中に含まれるカルボキシル基と反応して、架橋密度を高め得る処となる。また、コア中に残存するグリシジル基は、焼き付け時に架橋子同士が自己架橋するための官能基としても働く処となる。

【0043】水系においては、高分子量タイプのエポキシ樹脂を併用することも可能であるし、こうした方法によれば、「エピコート1001」[大日本インキ化学工業(株)製品]の如き、低分子量のエポキシ樹脂も利用可能である。ただし、用途として、耐候性を必要としない分野が望ましい。

【0044】使用される芳香族エポキシ樹脂としては、たとえば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂またはノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられる。これらのエポキシ樹脂のうち、エポキシ当量が400以上ものの使用が望ましく、エポキシ当量が4,000以上のももまた、好ましく用いられる。

【0045】エポキシ当量が400~4,000なる範囲内のものとしては、たとえば、オランダ固社製の、「エピコート1001、1004、1007もしくは1009」、あるいは、大日本インキ化学工業(株)社製の、「エピクロン4055、7055もしくは9055」などが挙げられる。さらに、エポキシ当量が4,000以上のものとしては、たとえばシリエル社製の、「エピコート1010もしくは1100L」または米国ユニオン・カーバイド社製のフェノキシ樹脂たる、「PKHA」、「PKHC」、「PKHH」もしくは「PKHJ」などが挙げられる。

【0046】また、エポキシ樹脂としては、上掲したもののほかにも、脂肪酸変性エポキシ樹脂、フェノール系化合物変性エポキシ樹脂またはアルコール系化合物変性エポキシ樹脂の如き、各種に変性エポキシ樹脂も使用できる。

40 【0047】これらの変性に用いられる脂肪酸としては、大豆油脂肪酸もしくはヒマシ油脂肪酸の如き、各種の植物油脂肪酸類:または安息香酸もしくは酢酸の如き、各種の有機酸類などが挙げられるし、上記したフェノール系化合物としては、ビスフェノールA、フェノールまたはクレゾールなどが挙げられるし、また、上記したアルコール系化合物としては、メタノール、ブタノールまたはベンジルアルコールなどが挙げられる。これらの変性剤、芳香族系エポキシ樹脂とを、無触媒系で以て、あるいは、適当なる反応触媒、たとえば、第三級アミンや第四級アンモニウムなどの存在下において、10

0～170℃程度に加熱することによって、上記したような、それぞれの変性エボキシ樹脂が得られる。

【0048】これらの各群のエボキシ樹脂は、単独使用でも、あるいは各群内の複数、ないしは2つの群に跨つての複数使用（併用）でも良いことは、勿論である。

【0049】さらには、ヒドロキシル基含有セルロース誘導体も併用できる。かかるセルロース誘導体類は、とりわけ、耐油ならびに耐溶剤性などに優れた樹脂系であり、このような点で、上述したヒドロキシル基含有ビニル系樹脂とは、特性を異にする架橋微粒子が得られる。しかし、セルロース誘導体類は、水系で使われる時、その耐水分解性や耐熱変性などが低く、用途が限定される場合があるので注意を要する。

【0050】水酸基含有セルロース誘導体としては、一般に、塗料用に使用されるものであって、たとえば、エステル変性水酸基含有セルロース誘導体またはエーテル変性水酸基含有セルロース誘導体などが、特に代表的なものとして挙げられる。

【0051】まず、上記のエステル変性水酸基含有セルロース誘導体として特に代表的なものを例示するにとどめれば、二トロセルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートブロピオネット、セルロースアセテートタタレート、アセチルセルロース、ブロピオノン酸セルロース、醣酸セルロース、リン酸セルロースまたは硫酸セルロースなどである。

【0052】また、上記したエーテル変性水酸基含有セルロース誘導体として特に代表的なものを例示するにとどめれば、メチルセルロース、エチルセルロース、ブチルセルロース、ベンジルセルロース、カルボキシセルロース、カルボキシエチルセルロース、アミノエチルセルロース、オキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースまたはヒドロキシプロピルメチルセルロースなどである。

【0053】これらの水酸基含有セルロース誘導体の中でも、セルロースの部分アセチル化物を、さらに、ブチルエステル化せしめて得られるセルロース・アセテート・ブチレート（以下、CABという。）の使用が、特に望ましい。

【0054】本発明で使用される、当該水酸基含有セルロース誘導体の数平均分子量としては、3,000～30,000なる範囲内が好ましく、5,000～15,0,000なる範囲内が特に好ましい。また、当該水酸基含有セルロース誘導体中の水酸基の含有率としては、0.4重量%以上が望ましい。この水酸基の含有率が0.4重量%よりも少ない場合には、どうしても水酸基含有セルロース誘導体に導入できる（メタ）アクリロイル基が少なくなるためグラフト化率が低下し、ひいてはカルボキシル基含有変性重合体が自己乳化しにくくなるという傾向にあるので好ましくない。

【0055】当該水酸基含有セルロース誘導体の市販品

として特に代表的なものの例示するにとどめれば、米国イーストマン・コダック社製の、「CAB」シリーズ、「CAP」シリーズまたは「CA」シリーズなどである。

【0056】また、ヒドロキシル基含有ウレタン樹脂も併用できる。ウレタン樹脂を使用することにより、ウレタン樹脂に起因する、弹性や可撓性などという特性が得られ、衝撃に対して強い耐無性塗膜を得ることが可能となる。

【0057】かかるヒドロキシル基含有ポリウレタン樹脂は、たとえば、分子内に活性水素原子（活性水素基）を含まない有機溶剤の存在下、あるいは不存在下で、脂肪族及び/又は脂環式ジイソシアネートと、アルキルジオール又はポリエーテルジオールないしはポリエステルジオール、あるいはこれらの混合物と、必要に応じて、低分子量ポリヒドロキシ化合物と、OH/NCO当量比が1.1～1.9なる範囲内の比率で以て、ワニショット又は多段法によって、重合せしめて得られるものである。

【0058】ここで、OH/NCOの当量比が1.1よりも小さいと、どうしても水酸基価が非常に小さくなり、ビニル基の導入が不十分となり、ひいては後述するカルボキシル基含有重合性單量体との共重合が不十分となり易く、その結果、防水分散性が低下する場合が多くある。一方、1.1～1.9よりも大きいと、どうしても低分子量のものが生成し、塗膜物性をはじめとする諸特性の低下が見られるようになるので好ましくない。

【0059】かかるヒドロキシル基含有ポリウレタン樹脂の製造に用いられる、上記した脂肪族ジイソシアネート及び脂環式ジイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサンジイソシアネートもしくはリジンジイソシアネートの如き、炭素数が2～12なる脂肪族ジイソシアネート類などが特に代表的なものであり、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、1-イソシアナート-3-イソシアナトメチラー-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン（イソホロンジイソシアネート）、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、イソブリオデジシクロヘキシル

-4,4'-ジイソシアネートの如き、炭素数が4～18なる脂環式ジイソシアネート類などが、特に代表的なものであり、さらには、これら各種のジイソシアネート類の変性物（カーポジミド、ウレトジョンまたはウレトイミン含有変性物）、あるいは、これらの2種以上の混合物などが挙げられる。

【0060】これらのうち好ましいものは、脂環式ジイソシアネート類、とくに、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、1-イソシアナート-3-イソシアナトメチラー-3,5,5-トリメチルシクロヘキサンまたは4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートが

挙げられる。ここにおいて、芳香族ジイソシアネートを用いると、焼き付け硬化時において、塗膜が黄変し易く、また、塗膜が紫外線の影響によって変色し易いので、用途によっては、注意する必要がある。

【0061】ポリエーテルジオールとして特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、エチレンオキシド、プロピレンオキシドもしくはブチレンオキシドの如き、各種のアルキレンオキシド類；テトラヒドロフランの如き、各種の複素環式エーテル類などを重合しない時は共重合させて得られる化合物；またはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン-プロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコールなどである。

【0062】ポリエステルジオールとして特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、ポリエチレンジアビート、ポリブチレンジアビート、ポリヘキサメチレンジアビート、ポリネオベンチルジアビート、ボリ-3-メチルベンチルジアビート、ポリエチレンノブチレンジアビート、ポリネオベンチル/ヘキシルジアビートなどに代表される、アジピン酸、コハク酸、セバチン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸などに代表されるジカルボン酸類と、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル1,5-ペニタンジオール、ネオベンチルグリコール、ビスヒドロキシメチルシクロヘキサンなどに代表されるグリコール類とを縮合させて得られる化合物；またはポリカブロラクトンジオール、ボリ-3-メチルパラロクタントジオールなどに代表されるポリラクトンジオール類；ポリカーボネートジオール類；あるいは、これらの2種以上の混合物などである。

【0063】アルキルジオールとして特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、グリセリンの脂肪酸エステル類などである。

【0064】また、低分子量ポリヒドロキシル化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、数平均分子量が5 0 0未満であった。たとえば、上掲したポリエステルジオール類の原料として挙げたような、グリコール類及びそれらのアルキレンオキシド低モル付加物類（分子量=5 0 0未満）；グリセリンもしくはトリメチロールプロパンなどに代表される、各種の三価のアルコール類及びそれらのアルキレンオキシド低モル付加物類（分子量=5 0 0未満）；あるいは、これらの2種以上の混合物などである。

【0065】低分子量ポリヒドロキシル化合物の量としては、前述したポリエーテルジオール類又はポリエステルジオール類に対し、通常、0.1~2.0重量%なる範囲内、好ましくは、0.5~1.0重量%なる範囲内が適切である。

【0066】また、前述したウレタン樹脂の調製に用い

られる、ポリエーテルジオール類及び/又はポリエステルジオール類としては、その数平均分子量が5 0 0~5,000なる範囲内のもの、好ましくは、1,000~3,000なる範囲内のものが使用される。数平均分子量が5 0 0よりも小さいと、どうしても硬いウレタン樹脂となり、所望の塗膜性能を持ったものが得られ難くなるし、一方、5,000を超えて余りに大きくなると、どうしても得られるウレタン樹脂の分子量もまた高くなり、その結果、水酸基価が低下し、ひいてはビニル変性が不十分となる。

【0067】さらに、後述する如き、各種のカルボキシル基含有重合性単量体を含む種々の重合性単量体の共重合体との相溶性や、被覆物（被塗物）への密着性などを向上せしめるという目的で、カルボキシル基を導入せしめて良いことは勿論である。具体的には、たとえば、ジメチロールプロピオン酸の如き、各種のジメチロールアルカン酸類を反応せしめることによって導入される。しかし、カルボキシル基のような親水基を導入せしめることは、ウレタン樹脂の親水性を高めることとなり、ひいては塗膜の耐水性を低下せしめる効果となるので、その添加量としては5重量%以下にとどめる方がよい。

【0068】同様に、ポリエステル系の樹脂も、ヒドロキシル基含有樹脂として併用可能であるが、分子量が大きいと、水系においては耐加水分解性に問題が生じる。一方、分子量が大きいと、どうしても変性が不十分になると共に、架橋官能基量が不十分となるために、架橋密度を上げ得なくなる。そのため、耐溶剤性に劣るという傾向が見られる。

【0069】以上に掲げて来た、各種のヒドロキシル基含有樹脂は、不活性有機溶媒中で、無水（メタ）アクリル酸と、無触媒下に、かつ、6.0~8.0°C程度の比較的低温で、1~6時間程度、攪拌して反応せしめることによって、該樹脂中に、ビニル基を導入することが出来る。

【0070】この際の反応（エステル化）は、たとえば、フーリエ変換赤外光度計（F I - I R）を利用して、無水（メタ）アクリル酸なる、特定の酸無水物の吸収が認められなくなるか、あるいは、低い一定値になることを、読み取るようにして行なわれるが、こうした手段なり手法を通して、反応の完結を確認することが出来る。なお、確認手段としては、勿論、これのみに限られるものではない。

【0071】本発明で使用する、ヒドロキシル基含有樹脂の合成と、無水物との反応とに用いられる不活性有機溶媒として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルプロピルケトン、エチルブチルケトンの如き、各種のウツン類；エスチル類；または芳香族炭化水素類などであり、これらの使用が望ましい。

【0072】また、無水（メタ）アクリル類の変性量としては、各種のヒドロキシル基含有樹脂の100g中に含まれる水酸基当量に対して、0.5~3.0%となるような割合の無水（メタ）アクリル酸を反応せしめる。この変性量が0.5%よりも少ないとビニル基の導入が不十分となり、ひいては引き続き共重合されるモノマー類との共重合が不十分となり、水分散性が低下する。一方、3.0%よりも多いと、引き続き共重合して高分子量化し、グル化を起こし易くなるため、好ましくない。

【0073】ここに得られたビニル基変性ヒドロキシル基含有樹脂に、カルボキシル基含有ビニル系单量体を必須成分とする種々のビニル系单量体を反応せしめて、目的とするアクリルポリオール樹脂（A）が得られる。

【0074】ところで、当該アクリルポリオール樹脂（A）を得る際に、ビニル基変性ヒドロキシル基含有樹脂は、2種以上のブレンドも可能である。たとえば、ヒドロキシル基含有樹脂にあっては、グリジル基を含む共重合体と、本発明にかかる低ラクタン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エスチル組成物を単独又は共重合して得られる、該基を含まない共重合体とをブレンドすることによって、架橋密度をコントロールすることもまた、可能である。

【0075】この場合には、架橋剤とグリジル基とが、それぞれ、IPN（Interpenetrating polymer network=相互侵入高分子網目）的に、架橋構造を形成する処から、より良い耐熱性を示す。また、ヒドロキシル基含有樹脂と、ヒドロキシル基含有ウレタン樹脂とをブレンドすることによって、ウレタン樹脂の可燃性と、ビニル系共重合体の確立とを、上手に、引き出すことも可能である。この際には、異種の樹脂同士であっても、同時に共重合せしめることによって、一部化学結合で結ばれる処となるために、相溶性も良好となり、塗膜の疊りなどを生じにくいため。

【0076】ここで、ビニル基変性ヒドロキシル基含有樹脂と（社）重合せしめるべき重合性单量体としては、基本的には、全重合性单量体中に、少なくとも1.0重量%のカルボキシル基含有ビニル系单量体を含有させた形のものが用いられる。このカルボキシル基含有ビニル系单量体の使用量が、1.0重量%よりも少ない場合には、どうしても水性媒体中における樹脂の分散安定性が悪くなる傾向にあるので好ましくない。たとえば、カルボキシル基含有ビニル系单量体及びその他のビニル系单量体としては、上掲したもののが挙げられる。ところで、前述したビニル基変性ヒドロキシル基含有樹脂と、各種のカルボキシル基を含む重合性单量体との反応割合としては、前者樹脂：後者单量体なる重量比で以て、2.0:8.0~9.0:1.0なる範囲が適切である。

【0077】ビニル基変性ヒドロキシル基含有樹脂との使用割合が、2.0重量%よりも小さい場合には、どうして

も樹脂の持つ種々の特性を活かせないので好ましくないし、一方、当該樹脂の使用割合が9.0重量%よりも大きい場合には、どうしてもカルボキシル基の数が少なくて、得られる樹脂の自己分散性が不十分となり、ひいては水媒体中に分散化できなくなる場合が多くあるので、これまた、好ましくない。

【0078】上記したカルボキシル基含有ビニル系单量体を含む、種々の重合性单量体と、ビニル変性ヒドロキシル基含有樹脂との重合反応は、不活性有機溶剤中で、アソビスイソブチロニトリルまたはベンゾイルペーパーオキサイドの如き、公知慣用の各種のラジカル重合開始剤を用いて、6.0~1.50°C程度の温度で以て行われる。

【0079】この反応を行う際の、上記した有機溶剤として特に代表的なものの例示するととどめれば、アセトン、メチルエチルケトンもしくはジイソブチルケトンの如き各種のケトン類；またはトルエンもしくはキレンの如き各種の芳香族炭化水素類などである。さらには、酢酸エチルもしくは酢酸ブチルの如き各種のエステル系溶剤類もまた、使用することが出来る。

【0080】本発明に於ける架橋粒子の製法は、上述したような各種のアクリルポリオール樹脂（A）（自己分散性樹脂）と、ポリソシアネート化合物（B）（疎水性架橋剤）とを混合せしめたのちに、水性媒体中に転相乳化せしめることによって粒子内に疎水性架橋剤を内包させ、かかる後、粒子内で以て架橋を促進せしめることにより、目的とする架橋粒子を得るというものである。

【0081】本発明で用いるポリソシアネート化合物（B）としては、芳香族系、脂肪族系、脂環族系のポリソシアネートであり、芳香族ポリソシアネートとし

ては、炭素数6~30のものが、脂肪族ポリソシアネートとしては、炭素数4~30のものが、脂環族ポリソシアネートとしては炭素数8~30のものが好ましく、例えば、2,4-ナフタレンジソシアネート、1,5-ナフタレンジソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジソシアネート、4,4'-ジフェニルメチルメタンジソシアネート、ジアルキルジフェニルメタンジソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジソシアネート、4,4'-ジフェニレンジソシアネート、4,4'-ジベンジルジソシアネート、1,3-フェニレンジソシアネート、1,4-フェニレンジソシアネート、2,4-トリレンジソシアネートや2,6-トリリレンジソシアネート等のトリレンジソシアネート、P-キシリレンジソシアネートやm-キシリレンジソシアネート等のキシリレンジソシアネート、1,4-テトラメチレンジソシアネート、1,5-ベンタメチレンジソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジソシアネート、2,2,4-トトリメチルヘキサメチレン-1,6-ジソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレン-1,6-ジソシアネート、リジンジソシアネート、シクロヘキサ

ン-1, 4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネートジシクロヘキサン、ジシクロヘキシルメンタ-4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-ビペス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン-2, 4(または2, 6)-ジイソシアネート等のメチルシクロヘキサンジイソシアネートなど、あるいはこれらの中のポリイソシアネートとエチレングリコール、プロピレングリコール、ボリエチレングリコール、ボリプロピレングリコール、ボリカプロラクトンポリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコールや、イソシアネート基と反応する官能基を有するポリエステル樹脂(油変性タイプを含む)、アクリル樹脂等、および水などを付加物、あるいはビュレット体、イソシアネート間で反応させた多量体、あるいは2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート-ヘキサメチレンジイソシアネート等モノ付加物、イソシアネート共重合(メタ)アクリレートなどのイソシアネート基と共重合性不飽和基を有するビニル系モノマーを必須成分とする共重合体あるいは特開昭61-72013号公報に開示されているようなもの。あるいは、低級一価のアルコール、フェノール類、メチルエチルテオキシン、ラクタムなどのブロック剤でブロック化されたものがその代表例として挙げられる。これらのジイソシアネートは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0082】本発明の硬化性樹脂組成物を用いて得られる塗膜の色調の観点からは、使用するポリイソシアネート化合物としては、無黃変型ポリイソシアネート類が好ましく、例としては次のものが開示される。1, 4-デトラメチレンジイソシアネート、1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどの脂肪族系ポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2, 4(又は2, 6)-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメンタ-4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-ビペス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンなどの断環族系ポリイソシアネート、及びこれらの前記誘導体(付加物も含む)が挙げられる。なかでも、耐候性、工業的入手の容易さから、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート(以下HMDIと称す)、イソホロンジイソシアネート(以下IPDIと称す)及びこれらの前記誘導体(付加物も含む)が挙げられる。

【0083】ポリイソシアネート化合物は室温でも基体のポリオール類と反応するために貯蔵安定性に劣り、しかも取扱いが煩雑となり、安全衛生的にも好ましくないという問題を有しているので、該ポリイソシアネート化合物はブロック型が好ましい。ブロック型ポリイソシアネート(以下高分岐ブロックポリイソシアネートと称す

ることもある)は、前記ポリイソシアネートと多価アルコールを反応させるだけでも得られるが、更に好ましくはジイソシアネートと多価アルコールを反応させた後、イソシアネートの環状3量化、言い替えるとイソシアヌレート化することにより得られる。

【0084】この場合の多価アルコールとしては、3価以上のアルコールが好ましく、低分子量多価アルコールとしては例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン、1, 1, 7-トリメチロールヘプタン、1, 2, 7-トリメチロールヘプタン、ベンタエリスリートールなどがある。高分子量多価アルコールとしては、脂肪族炭化水素ポリオール類、ボリエーテルボリオール類、ボリエステルボリオール類、及び末端に複数の水酸基を有するエポキシ樹脂類が挙げられる。

【0085】脂肪族炭化水素ポリオール類としては例えば、末端水酸基化ボリタジェンやその水素添加物等が挙げられる。またボリエーテルボリオール類としては例えば、グリセリンやプロピレングリコール等の多価アルコールの単独または混合物に、エチレンオキサイド、ブロビレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドの単独または混合物を付加して得られるボリエーテルボリオール類、ボリエトラメチレンジリコール類、更にアルキレンオキサイドにエチレンジアミン、エタノールアミン類などの多価化合物を反応させて得られるボリエーテル類を媒体としてアクリルアミド等を重合して得られる、いわゆるボリマーボリオール類等が含まれる。

【0086】ボリエステルボリオール類としては、多塩基酸の単独または混合物と、多価アルコールの単独または混合物との結合反応によって得られるボリエステルボリオール樹脂類及び例えばε-カプロラクトンを多価アルコールを用いて開環重合して得られるようなボリカプロラクトン類が挙げられる。上記多塩基酸としては、例えば(無水)フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、デトラヒドロ(無水)フタル酸、ヘキサヒドロ(無水)フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ(無水)フタル酸、3-メチルヘキサヒドロ(無水)フタル酸、(無水)トリメリット酸、(無水)ビロメリット酸、(無水)ヘット酸、(無水)ハイミック酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライ酸、(無水)コハク酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ダイマー酸、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル等が挙げられる。上記多価アルコールとしては、1分子中に2個以上のアルコール性又はフェノール性水酸基を有する化合物であり、具体的には、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ボリエチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、ベンタジオール、シクロヘキサンジメタノール、プロピレングリコール、ブレンジングリコール、ブレンジングリコール、トリメチロールエタ

ン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ネオベンチ

ルグリコール、ソルビトール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ジエタノールアミン、ジイソブロバノールアミン、ビスフェノールA、ビスフェノールF等が挙げられる。

【0087】エポキシ樹脂類としては、例えばノボラック型、 β -メチルエピクロ型、環状オキシラン型、グリシジルエーテル型、グリコールエーテル型、脂肪族不飽和化合物のエポキシ型、エポキシ化脂肪酸エステル型、多価カルボン酸エステル型、アミニグリジル型、ハロゲン化型、レゾルシン型等のエポキシ樹脂類が挙げられる。

【0088】これらのポリオールの中で好ましいものは、上記の低分子量多価アルコール及び1分子中の水酸基数3~8のポリエーテルボリオール、脂肪族炭化水素ボリオール、ポリエステルボリオールであり、特に好ましいのはポリエステルボリオールである。これらは、単独で使用しても、2種以上の併用でもよい。脂肪族・脂環族イソシアネートと多価アルコールは50~200°C、好ましくは50~150°Cで反応させる。この際溶剤を用いても良いが、イソシアネートに不活性な溶剤を用いた方がよい。かかる不活性な溶剤としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素系、ベンゼン、トルエン、キレン等の芳香族系、エステル系、ケトン系等の单一、又は、混合溶剤が用いられる。これらの溶剤は水分を含有していることがあるので必要に応じて脱水しておくことが好ましい。この反応はイソシアヌレート化反応後に行なうもの出来るが、好ましくは、イソシアヌレート化反応に先立ち行う。

【0089】イソシアヌレート化反応には通常触媒が用いられる。ここで用いられる触媒は、一般に塩基性を有するものが好ましく、例えば第4級アミノウム塩やそれらの有機弱酸塩、アルキルカルボン酸のアルキル金属塩、金属アルコレート、アミノシリル基含有化合物等がある。触媒濃度は、通常、イソシアネート化合物に対して210ppm~1.0%の範囲から選択される。

【0090】反応は溶媒を用いても、用いなくてもよい。溶媒を用いる場合は、イソシアネート基に対して不活性な溶媒を用いるべきである。反応温度は通常20~160°C、好ましくは40~130°Cである。反応終点は用いる多価アルコールにより異なるが、収率が概ね30%以上となる。反応が目的の収率に達したならば、例えば、スルホン酸、焼酸、焼酸エステル等により触媒を失活させ、反応を停止する。

【0091】未反応物イソシアネート及び溶剤を除去しイソシアヌレート構造を有する高分岐ポリイソシアネートの25°Cにおける粘度は0.5~3000Pasが好ましい。粘度が3000Pasを超えると塗膜外観に悪影響を及ぼす場合があり、0.5Pas未満であれば、本発明で規定するポリイソシアネート平均官能基数の範囲が得にくい。

【0092】高分岐ブロックポリイソシアネートを得るために用いられるブロック剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、 α -イソブロビフェノール、 p -tert- α クチルフェノール、 α -ニルフェノール、ジノニルフェノール、スチレン化フェノール、オキシ安息香酸エステル、チモール、 p -ナフトール、 p -ニトロフェノール、 p -クロロフェノール等のフェノール系；メタノール、エタノール、プロパン、ブタノール、エチレンギリコール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカービトール、ベンジルアルコール、フェニルセロソルブ、フルフリアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール系；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトエチル等の活性メチレン系；ブチルメルカバタン、チオフェノール、 t -er-t-ドデシルメルカバタン等のメルカバタン系；ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、アニリン、カルバゾール等のアミン系；アセトアリド、アセトアニシジド、酢酸アミド、ベンズアミド等の酸アミド系； ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 β -ブロビオラクタム等のラクタム系；コハク酸イミド、マレイン酸イミド等の酸イミド系；イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール等のイミダゾール系；尿素、チオ尿素、エチレン尿素等の尿素系；N-フェニルカルバミン酸フェニル、2-オキサゾリド等のカルバミド酸塩系；エチレンイミン、ポリエチレンイミン等のイミン系；ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、シクロヘキサンオキシム等のオキシム系；重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリウム等の重亜硫酸塩系等があり、これらを単独あるいは、混合して用いてよい。これらの中、好ましいのは、フェノール系、ラクタム系、アルコール系、オキシム系であり、特にノニルフェノール、スチレン化フェノール、オキシ安息香酸エステル、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、 ϵ -カプロラクタムが好ましい。低温焼付け(140°C以下)が要求される場合は、特にオキシム系のブロック剤が最も好ましい。

【0093】上記の様なブロック剤と高分岐ポリイソシアネートを反応させ高分岐ブロックポリイソシアネートを得ることが出来る。イソシアネートとブロック剤との反応は溶剤の存在の有無に関らず行なうことが出来る。溶剤を用いる場合、イソシアネート基に対して不活性な溶剤を用いる必要がある。

【0094】ブロック化反応に際して、錫、亜鉛、鉛等の有機金属塩及び3級アミン等を触媒として用いてよい。反応は、一般に-20~150°Cで行なうことが出来るが、好ましくは0~100°Cである。100°Cを超えて

ると副反応を起こす可能性があり、他方、あまり低温になると反応速度が小さくなり不利である。

【0095】本発明で使用するブロックポリイソシアネートは、一分子当たりのブロックイソシアネート平均官能基数が4.5~10、好ましくは5~8である。

【0096】ブロックポリイソシアネートのブロックイソシアネート平均官能基数とはブロックポリイソシアネート

$$\text{（数平均分子量）} \times \frac{\text{（イソシアネート）濃度}}{100} = \text{イソシアネート平均官能基数}$$

(1)

【0098】前記した疎水性架橋粒子として用いられるポリイソシアネート化合物として特に代表的なものは、トリメチロールプロパン（TMP）アダクト・ブレボリマーに代表されるような各種のトルエンジイソシアネート（TDI）系ポリイソシアネート類；TMPアダクト・ブレボリマーに代表されるような各種のヘキサメチレンジイソシアネート（HMDI）系ポリイソシアネート類；またはピュレット・タイプとしてのHMDI系ポリイソシアネート類ないしはイソシアヌレート・ブレボリマーとしてのHMDI系ポリイソシアネート類；イソシアヌレート・ブレボリマーとしてのイソホロンジイソシアネート（IPDI）系ブレボリマー類；TMPアダクト・ブレボリマーに代表されるような各種のキシリレンジイソシアネート（XDI）系ポリイソシアネート類；あるいは4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）系ポリイソシアネート類などである。

【0099】前記疎水性架橋粒子としてエボキシ樹脂を併用する事もできる。特にその代表的なもののみを例示するとにどめれば、油化シェル（株）製のビスフェノールAタイプのものである、「エビコート828もしくは1001」；アデカ・アーガス（株）製のエボキシ化ボリタクジン；ダウ・ケミカル社製のフェノール・ノボラック型エボキシ樹脂たる「DEN431、438、XD-7818もしくはXD-7855」ないしは「DER331」；または旭化成工業（株）製のケレゾール・ノボラック型エボキシ樹脂たる「ECN268、273、280、285もしくは299」；あるいは多官能グリシンジルアミン類または多官能グリシンジルエーテル類などである。さらには、この種のエボキシ化合物として、（メタ）アクリル酸グリシンジルを共重合せしめて得られるグリシンジル基含有共重合体類もまた、使用できる。

【0100】本発明において、ポリイソシアネート化合物を用いて生成するウレタン結合は、他のエーテル結合やエステル結合に比して、とりわけ、耐薬品性、耐加水分解性ならびに諸性能などに優れた性能を引き出すことが可能である処から、本発明の態様は、特に望ましいものである。

【0101】本発明にかかるアクリルポリオール樹脂（A）およびポリイソシアネート化合物（B）は、本発明の硬化性樹脂組成物主成分を構成し、塗料の原料として用いられる。ポリイソシアネート中のイソシアネート基又はブロックされたイソシアネート基と水酸基含有樹脂中の水酸基との当量比は、必要とする塗膜物性により決定される。本発明における低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エチステル組成物を用いて得られるアクリルポリオール樹脂（A）とポリイソシアネート化合物（B）との配合比は塗膜性能の観点からOH/NCO=1/0.5~1/1.5（当量比）になる様に配合するのが好ましい。就中、OH/NCO=1/0.7~1/1.2（当量比）の範囲内にあるのが好ましい。OH1当量に対してNCOが0.5当量以下であると伸展性、耐候性、耐溶剤性、耐汚染性など所定の塗膜物性が出ないし、1.5当量以上であると塗膜物性は得られるが高温度下で発泡し易くなるとか、塗料価格が高くなるといった点で好ましくない。

【0102】本発明の硬化性樹脂組成物は、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エチステル組成物を用いて得られるアクリルポリオール樹脂（A）20~80重量部およびポリイソシアネート化合物（B）5~50重量部を必須成分として含有する。ただし、（A）と（B）の合計は100重量部を超えない。アクリルポリオール樹脂（A）が20重量部未満では分散性を担う親水性部分の量が不足して分散安定性が低下し、90重量部を超えると作業性及び分散性が悪くなり、好ましくない。ポリイソシアネート化合物（B）が5重量部未満では硬化が不充分となり、一方、50重量部を超えると硬度差異が硬くなり過ぎたり又是脆くなるため、好ましくない。アクリルポリオール樹脂（A）とポリイソシアネート化合物（B）との使用比率は、アクリルポリオール樹脂（A）40~90重量%に対して、ポリイソシアネート化合物（B）60~10重量%である。アクリルポリオール樹脂（A）の使用比率が40重量%よりも少ない場合には、ポリイソシアネート化合物同士の自己縮合反応が増し、塗膜が脆くなり、例えばポリオレイン系樹脂成形品用の塗料としては適当ではなく

る。一方、アクリルポリオール樹脂（A）の使用比率が10重量%よりも多くなると、架橋が不十分となり、耐溶剤性及び耐候性が低下する。好ましいアクリルポリオール樹脂（A）の使用比率は60～80重量%であり、従つて、好ましいポリイソシアネート化合物（B）の使用比率は20～40重量%である。ポリイソシアネート化合物（B）が20重量%未満では硬化が不充分となり、どうしても分子間架橋密度が低くなり、その結果、この架橋粒子を用いた特性が充分に、発揮され得ないという事態に陥り易い。一方、40重量%を超えると硬化速度が硬くなりすぎ、転相乳化が困難となったり、あるいは、全く、不可能になったりすることが多々あるので、いずれの場合も好ましくない。

【0103】本発明は、基本的には、それぞれ、カルボキシル基及び架橋性官能基を有するアクリルポリオール樹脂（A）と、ポリイソシアネート化合物（B）（疎水性架橋剤）との混合物を、水性媒体中に分散し、架橋せしめることから成る、架橋粒子の製法を、あるいは、架橋したウレタン-尿素粒子を分散させた水中で、少なくとも低ラクタント変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エチル組成物を含む、重合性エチレン系不飽和化合物を重合せしめて得られる、ウレタン-尿素/エチレン系樹脂複合型架橋粒子の製法を提供しようとするものである。併せて、かくして得られる、種々の架橋粒子を、必須の被膜形成性樹脂成分として、含有することから成る塗料をも提供しようとするものである。

【0104】ここにおいて、本発明で用いられる、特定の架橋粒子は、まず、カルボキシル基及び架橋性官能基を有するアクリルポリオール樹脂（A）と、ポリイソシアネート化合物（B）（疎水性架橋剤）との混合物を、水性媒体中に分散し、架橋せしめることによって得られる。

【0105】すなわち、特定の架橋粒子を製造する際に用いられる、上記したアクリルポリオール樹脂（A）とは、親水セグメントであるカルボキシル基と、ポリイソシアネート化合物（B）（疎水性架橋剤）と反応し得る架橋性官能基とを併有する、いわゆる、自己分散性樹脂であって、有機連続相（O）に、水を加えていくことにより、転相乳化せしめて、O/Wの非連続相を形成するという樹脂を指称するものである。

【0106】この点に鑑み、水溶性樹脂とは、基本的に異なる特性を持つものである。また、このような自己分散性樹脂は、有機相から水相へ、転相乳化という物理化学的な現象を伴い、水性媒体中ににおいて、O/Wの粒子を形成する能力を持っており、その際に、疎水性の物質を、粒子内に取り込むことが可能なものである。

【0107】本発明は、こうした自己分散性樹脂の特性を利用し、ポリイソシアネート化合物（B）（疎水性の架橋剤）を、自己分散性樹脂と共に、水性媒体中へ転相乳化することにより、粒子内に該架橋剤（B）を取

り込み、しかる後、架橋反応を行なうことにより、従来にない、高架橋の粒子を提供しようとするものである。さらに、かかる架橋粒子を、必須成分として含む形の塗料は、非常に優れた耐食性塗膜を与えることとなる。

【0108】当該アクリルポリオール樹脂（A）が、水溶性樹脂であると、疎水性架橋剤を核として粒子を形成するために、水性媒体中での安定性が不十分となり、架橋反応を進行させる途中でゲル化し易くなる。あるいは、絶時のゲル化するという傾向がある。

【0109】本発明の製法によって得られる架橋粒子は、当該アクリルポリオール樹脂（A）（自己分散性樹脂）と、ポリイソシアネート化合物（B）（疎水性架橋剤）とを混合せしめた後に、塩基性物質が加えられ、水性媒体中に分散化せしめられる。

【0110】ここにおいて用いられる塩基性物質としては、揮発性の3級アミン類の使用が望ましく、これに対して、無機の塩基性化合物は、塗膜中に残留して、耐水性を悪くる傾向があるので、好ましくない。上記したアミン類として特に代表的なものを示すことにとどめれば、トリメチルアミンもしくはトリエチルアミンの如き、各種のアルキルアミン類；ジメチルアミノエタノール、ジエクノールアミンもしくはアミノメチルビロバノールの如き、各種のアルコールアミン類；またはモルホリックの如き、各種の環式アミン類などである。

【0111】次いで、水性媒体中に分散化せしめたのち、必要に応じて、脱溶剤せしめてから、ここにおいて、まず、ポリイソシアネート化合物を含有せしめた場合には、5.0～6.0℃で1時間程度の加熱を、また、エポキシ樹脂を併せて含有せしめた場合には、8.0℃程度で1～2時間程度の加熱を行って、架橋を促進せしめ、かかる後、脱水を行って、所望の固形分を持った架橋粒子含有分散液を得ることが出来る。

【0112】また、本発明においては、ウレタン/アクリル樹脂複合型架橋粒子として、次のようなタイプのものも使用することが出来る。すなわち、1)まず、別途に、架橋ウレタン粒子水分散体を調製し、2)次いで、該水分散体中に、ラジカル開始剤の存在下に、本発明にかかる低重合性ビニル系单量体を滴下して重合せしめるること（いわゆる、シート重合と称される重合法である。）によって得られるようなタイプのものである。

【0113】ここにおいて、架橋ウレタン粒子の水分散液を得るという手法には、大略、3つのものがある。当事業者にとっては、いずれもが公知の技術であり、したがって、説明を述べるのみにとどめるが、そのうちの一つは、分子末端にイソシアネート基を有するポリイソシアネート・プレポリマーを、乳化剤及び/又は保護コロイド用水溶性樹脂の存在下で乳化せしめたのち、架橋剤としてのポリアミン類などを加えて、末端イソシアネート基を架橋化せしめ、かくして、目的とする架橋粒子を得

るというものである。

【0114】第2番目の方法としては、分子末端にイソシアネート基を有するポリイソシアネート・プレポリマー分子中に、アニオン性、カチオン性又はノニオン性のいずれかの親水性基をペンドントさせておくことにより、乳化剤などの補助剤類を用いること無く、プレポリマー自身を自己乳化せしめたのちに、上記と同様に、架橋剤たるポリアミン類などを加えて、架橋粒子化せしめるというものである。

【0115】第3番目の方法としては、上記した第2番目の方法と同様のプレポリマーと、疎水性ポリイソシアネート化合物とを混合せしめてから、これらを水性媒体中に転相乳化せしめ、粒子内にこの疎水性ポリイソシアネート化合物を内包せしめたのちに、架橋剤たるポリアミン類などを加えて、架橋粒子化せしめるというものである。

【0116】これらのうちの、第2番目と第3番目との両方法においては、勿論、補助剤類を併用しても差し支えが無いが、後々のことを考慮すると、かかる併用の無いことに越したことは無い。このことから、本発明にあっては、乳化剤などの、いわゆる補助剤類の併用しない、第2・第3番目の方法によって得られる架橋ウレタン粒子の分散体を使用するのが、望ましいケースが多いと言えよう。

【0117】架橋ウレタン粒子分散体をシードにして、本発明にかかる低ラクtron変性ヒドロキシアルキル（メタ）メタアクリル酸エチル組成物を始めとする重合性ビニル系単量体を重合せしめる工程において、特徴的な部分は、シードとして、架橋ウレタン分散体を使用することに存する訳であり、勿論、ビニル系単量体の重合法は、從来公知の手法がそのまま用いられる。

【0118】ラジカル開始剤としては、水溶性と油溶性との、いずれのものでも使用することが出来るが、就中、水溶性のラジカル開始剤の使用の方が、簡便であり、しかも、得られる接合樹脂分散体の分散安定性にも寄与し得るという点から、望ましいものであると言える。

【0119】架橋ウレタン樹脂固形分（GU）と、重合性ビニル系単量体（VM）との重量比としては、 $0/100 < GU/VM < 100/0$ なる範囲内が可能では有るもの、乳化剤などの補助剤類の使用を、一切、欠如する場合にあっては、用いられるゲル・ウレタンのゲル密度（架橋密度）ならびに分散安定性にもよるが、一般には、 $20/80 < GU/VM < 100/0$ なる範囲内が適切である。

【0120】しかし、複合化の主たる目的が、これら上記の架橋ウレタン樹脂（GU）と、重合性ビニル系単量体（VM）に基づく重合体との、両樹脂の特性を併せ有するような形で以て、悉く発現せしめることに有るから、こうした両樹脂の諸特性をそれなりに発現せしめる

為には、いずれの場合にあっても、 $10/90 < GU/VM < 90/10$ なる範囲内、好ましくは、 $25/75 < GU/VM < 75/25$ なる範囲内が適切であり、特に推奨される。

【0121】重合性ビニル系単量体は、反応温度条件下に保持されたシード系に滴下してもよく、あるいは、予めシード粒子中に重合性ビニル系単量体を膨潤吸収させておき、これを反応温度条件下に保持された系中に滴下してもよい。かかる滴下は重合に伴う反応熱を制御するものが主たる目的である処から、滴下方法としては特に限定されるものでは無い。

【0122】かくして得られる、架橋ウレタン樹脂／ビニル系樹脂複合型分散体において、多官能性ビニル系単量体を併用した場合には、両樹脂のネットワークが、互いに、絡み合った形の、いわゆるIPNの形態を為すものとなり、一層、優れた耐溶剤性、耐薬品性ならびに高強度などを有するものとなる。

【0123】ところで、本発明においては、上記した如き特性を有する架橋粒子を必須の被膜形成性樹脂成分として含有する塗料から、とりわけ、耐候性などに優れた塗膜が形成される訳であるが、本発明者らは、これをゲル粒子造膜法と呼ぶことにする。すなわち、本発明は、被膜塗装、たとえば、金属表面に液状塗剤（液状塗料）を塗布し、乾燥せしめて、耐候性金属被覆膜ないしは耐候性塗装金属被覆膜を形成せしめるに当たり、液状塗剤として、 $1\text{ミクロン}(\mu\text{m})$ 以下の粒子径を有する上記の架橋粒子を必須の被膜形成性樹脂成分として、とりわけ、 50重量\% よりも多く含む塗剤を使用し、 $100\text{~}350\text{^\circ C}$ の温度で、必要な時間、加熱処理せしめて、被膜を形成せしめることから成る、耐候性金属被覆膜の形成方法を、すなわち、ゲル粒子造膜法を提供しようとするものである。

【0124】つまり、当該ゲル粒子造膜法なるものは、架橋粒子の設計水準により、架橋粒子同士が相互に架橋し、連続皮膜化せしめることが可能であること、あるいは、架橋剤を併用して粒子／粒子間を架橋化させ、連続皮膜化せしめることもまた、可能であること、さらには、架橋剤として、從来の造膜法では、およそ、問題のあった、メラミン樹脂系硬化剤を併用しても、何らの不都合を、ひいては、何らの問題をも発生することの無いものとなることを見い出し、本発明を完成させるに到つたものである。

【0125】要するに、酸類やアルカリ類などの種々の薬品類に対して強い結合から成り、加えて、溶剤類に対してもまた、膨潤しにくい程度に架橋した架橋粒子を以て被膜形成性樹脂の主成分とすることにより、粒子間を繋ぐ架橋結合が、メラミン樹脂系硬化剤を使用した時に生成する、メチレンエーテル結合などの、いわゆる耐薬品性に弱い結合であっても、該結合が架橋粒子により四方から保護されるために、薬品類による直接の攻撃を受

けにくくなり、ひいては、分解などの問題の発生をも抑制するという卓効を奏することが出来たものである、と推定される。

【0126】さらに、付言するならば、当該架橋粒子は、まさしく、ゲル化（架橋）した巨大分子量を持った、独特なる一分子化合物である。総算的に表現すると、 $1\text{ }\mu\text{m}$ なる大きさの一分子化合物粒子の分子量は、少なくとも $3,000,000,000$ になろう。

【0127】無論のことながら、従来における、塗料の形態で使用される被膜形成性樹脂としては、いわゆるプレポリマーのレベルであり、その分子量としては、高いと言えるものでも、精々、 $1,000$ 万程度のものである。

【0128】これを架橋造膜せしめて、充分に高分子量の架橋ゲル・フィルムとすために必要な化学結合の生成数に比して、巨大分子量の架橋粒子から出発するという、本発明のゲル造膜法では、ケタ違いに少ない化学結合の発生数で充分であること、つまり、3億当たり1個の発生数で以て、連続した架橋ゲル皮膜が形成されると、したがって、生成する皮膜の分子量は、途方もないレベルにまで、到達することとなる。

【0129】換言すれば、巨大分子から出発する、この種のゲル粒子造膜法は、造膜に際して必要な化学結合の発生数が、実質的に、従来法と比べて、非常に少なくて良いということになる。

【0130】このことは、化学結合を惹起するに必要な条件としての、たとえば、温度なり、時間なりが、あるいは、触媒の使用量なりが、悉く、低減化され、あるいは短縮されるということであり、特に、架橋剤を併用する場合にあっては、その使用量が、一層、削減化され得るということである。このこともまた、本発明の大きな特徴点の一つである。

【0131】本発明における、前記した液状塗剤（液状塗料）の構成にあって、当該架橋粒子は、フィルム形成性樹脂成分（被膜形成性樹脂成分）として 50 重量%よりも多く含むようにすることが望ましい。 50 重量%未満であっても、それなりの効果は発揮されるものの、勿論、充分であるとは言えないからである。好ましくは、 70 重量%以上である。

【0132】光沢のある平滑なる塗面を得るためにには、その粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが、是非とも、必要であり、しかも、これが小さいほど、好ましいと言える。また、ウレタン結合という特定の化学結合を有するものであることが、得られる塗膜を硬くて弾性のある、強靭なるものとするので望ましい。

【0133】粒子中に、それぞれ、水酸基、カルボキシル基もしくはグリジル基又はウレタン結合などの、いわゆる活性原子团（極性基）を持たせることによって、ゲル粒子同士の自己架橋化せしめ、あるいは、硬化剤（架橋剤）との併用の形で、粒子間を架橋化せしめることによって、ここに、連続した皮膜を形成せしめること

が出来る。

【0134】こうした架橋化反応は、通常、強制加熱下で誘起され、そして、完結する。架橋化反応に関与する反応性活性基（反応性極性基）の種類にもよるが、適切なる時間内に処理する為には、 100°C 以上、好ましくは、 120°C 以上であることが、是非とも必要である。

【0135】当該反応性活性基（反応性極性基）が二重結合の如き、各種の不飽和結合であれば、紫外線や電子線などの、いわゆる放射線の照射によってもまた、架橋化が起こる頃から、加熱の必要こそ無いが、粒子同士の接近融着を促進させて反応をし易くする為にも、加熱をするのが望ましい。

【0136】硬化剤を併用する場合には、かかる硬化剤として、メラミン樹脂、フェノール樹脂又はボライソシアネット化合物の如き、各種の化合物が使用できるが、加熱や曝露などを通じて淡色になる塗膜を得るために、メラミン樹脂の使用が望ましい。

【0137】たとえば、水系塗料においては、水溶性ないしは水分散性のメラミン樹脂が挙げられるが、そのうちでも特に代表的なものを例示するにとどめれば、

「MW12LF」〔三和ケミカル（株）製品〕、「ニカラック MW-30」〔日本カーバイド化学工業（株）製品〕又は「スミマール M-100C」〔住友化学工業（株）製品〕の如き、各種のヘキサメトキシメチルメラミンや、「スミマール M-40W」もしくは「スミマール M-30W」（同上）の如き、各種の遊離メチロール基を有するメトキシメチルメラミンなどである。

【0138】また、水/メタノール混合溶剤（重量比=3.5/6.5）による溶剤希釈率が 2 重量%以下となる。

30 30 いわゆる疎水性メラミン樹脂を、それぞれ、水溶性樹脂により、あるいは、分散剤により、分散化せしめた形のメラミン樹脂も使用できるが、就中、ヘキサメトキシメラミン樹脂である。

【0139】そして、当該硬化剤の使用量としては、架橋粒子量に対して、 $1\sim2.5$ 重量%なる範囲内、好ましくは、 $3\sim1.5$ 重量%なる範囲内が適切である。架橋粒子及び上述したメラミン樹脂などに代表される硬化剤以外の被膜形成性樹脂成分として、反応性活性基（反応性極性基）を有する熱可塑性樹脂を併用することも出来るが、これらの反応性活性基含有熱可塑性樹脂の使用量としては、被膜形成性樹脂成分中に、 3.0 重量%以下、好ましくは、 2.0 重量%以下が適切である。

【0140】当該硬化剤成分以外の使用量が増えれば増えるほど、ゲル造膜本来の諸特性も損なわれるし、高耐食性という目的特性の発現効果もまた、損なわれて行くこととなる。

【0141】また、前掲した各種の架橋粒子の架橋間平均分子量が、 $3,000\sim2,000$ なる範囲内に在れば、該架橋粒子を必須成分とする、本発明の塗料の耐食性

て言う架橋間平均分子量とは、配合樹脂（疎水性架橋剤をも含む。）それでおいて、架橋に関与する官能基の1個当たりの平均分子量を求め、加重平均化を行った形の値で以て示すものである。

【0142】なお、この際の該架橋粒子の造膜温度としては、100°C以下が望ましい。かかる造膜温度は、造膜助剤として各種の溶剤類を使用してもなお、100°Cよりも高い熱を加えないと、造膜しないような架橋粒子であれば、本発明の目的の一つである、耐食性に優れた塗膜を得ることが困難となる処から、組成上、あるいは、架橋密度などの面からも、かかる造膜温度としては、100°C以下となるように設計すべきである。

【0143】また、架橋間平均分子量が300未満である場合には、つまり、粒子内の架橋密度が極めて高い場合には、どうしても造膜温度に影響を及ぼし、粒子間の融着又はフィルム形成化（被膜形成化）が難しくなり、塗膜としての諸特性が損なわれる処から好ましくない。一方、架橋間平均分子量が3,000を超えて余りに大きくなると、つまり、粒子内の架橋密度が小さくなると、どうしても粒子が溶剤に対して膨潤し易くなり、ひいては耐溶剤性が低下するようになる処から、これまた好ましくない。

【0144】本発明の塗料にあっては、勿論、当該塗料の必須成分たる架橋粒子内に、顔料を内包せめることも可能である。顔料を架橋性粒子内に内包せめることによって、これまで、依然として問題となつて來ている、顔料の分散性や色分かれなどの、悉くの欠点を排除して、本発明は、こうした種々の問題からも解放されるというメリットを有するものである。

【0145】特に、水系においては、良好なる分散剤が無く、専ら、水溶性樹脂で以て分散化せしめて、こうした形での顔料を添加し、内包せしめるという方法が採られている。これに対して、本発明は、所望により、架橋粒子内に顔料を、そのままの形で、内包せしめることができる、そうすることによって、各種の顔料の表面状態による影響をキャンセルすることが出来、しかも、架橋構造をとった粒子で以て顔料を覆っているために、そこに含まれる溶剤類によって粒子が膨潤したり、溶解したりすることが無い処から、顔料が離脱するといふことも無く、優れた分散性、そして安定性を示すというメリットもまた、生まれる。

【0146】具体的な製法としては、前述した当該アクリルポリオール樹脂（A）（自己分散性樹脂）と顔料とを、公知慣用の方法、たとえば、三本ロールやペイント・コンディショナーなどの種々の装置を用い、練り合わせることによってミル・ベースを作製し、次いで、これに、前述したポリソシアネート化合物（B）（疎水性架橋剤）を混合せしめてから、アミン類を添加して、水性媒体中に分散化せしめる。かかる後、架橋を促進化せしめることによって、架橋粒子内に顔料が内包され

た、目的とする水性分散体が得られるという、大略、このような手段、工程により行われる。かくして、目的とする顔料内包の水性分散体が得られる。

【0147】こうした方法は、自己分散性樹脂を使用し、転相乳化によって粒子を生成する場合に、特に有効であり、公知慣用の方法たる、たとえば、乳化重合あるいは非水重合（非分散重合）などの方法を用いたのでは、このような顔料のカプセル化は顕る困難である。

【0148】ここにおいて、使用される顔料として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、二酸化チタン（例えば、タイベークCR-96（チバガイギー製の酸化チタン顔料）、酸化鉄、ペニラ、モリブデン酸鉛、酸化クロム、クロム酸塩もしくはカーボン・ブラックの如き、各種の無機系顔料類；またはフタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン等のフタロシアニン顔料、カルバゾール・バイオレット、アントラビリミジン・イエロー、フランスロン・イエロー、イソインドリジン・イエロー、インダスロン・ブルーもしくはキナクリドン・バイオレット、キナクリドン系赤、ゾノ顔料、アントラキノン顔料等の各種有機系顔料類などである。

【0149】また、以上に述べて来た架橋粒子は水系のものであったが、非水重合（非分散重合）などの方法によって得られる、いわゆる非水系の架橋粒子に比して、本発明で扱う架橋粒子は、組成上の適用範囲も広く、しかも、製造上のプロセスも容易である。

【0150】本発明の架橋粒子は、たとえば、ブタノールやメチルエチルケトンなどのような、種々の極性有機溶剤類中へは、容易に、移行せしめることができる。この場合に、逆中和せしめることによって、カルボン酸塩類からカルボン酸類の形に戻すことが出来るし、そうすることによって、さらに一層、移行は容易となる。

【0151】このようにして、本発明においては、水系の架橋粒子を溶剤系で使用することもまた、可能となる。ただし、若干ながら、分散安定性が、水系に比して劣るという傾向が認められる処から、本発明の架橋粒子の製法ならびに該架橋粒子を用いて得られる塗料には、むしろ、水系での用途にマッチしたものである、とさえ言えよう。

【0152】本発明にかかる塗料は、上記硬化性樹脂組成物を主成分とし、該樹脂を水に溶解もしくは分散せしめることによって得られるが、必要に応じて、従来より塗料の分野において使用されている種々の添加剤、例えば、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、着色顔料、体质顔料、メタリック顔料、アルミニウム粉末、パールマイカ粉末、タレ止め剤又は沈降防止剤、レベリグ剤、分散剤、消泡剤、帶電防止剤、硬化触媒、流動調整剤、セルロースアセテートブレート、シンナーなどの公知慣用の添加剤を個用量にて適宜配合して、二液型塗料または一液型塗料組成物を調製することができる。また、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂など他の樹脂あるいは

高分子化合物のうち相溶性のあるものを本発明の効果を減じない範囲内で併用することも出来る。かくして得られる塗料は、スプレー塗料、ローラー塗料、刷毛塗料など公知慣用の方法で塗装することができる。なお、本発明の塗料用樹脂組成物は顔料を使用しないクリヤー塗料として、あるいは顔料を使用したエナメル塗料として用いることができることはいうまでもないことである。

【0153】本発明にかかる塗料の耐酸性は、他のポリオール樹脂や架橋剤(例えばメラミン樹脂)を更に併用しても、従来のポリオールとメラミン樹脂からなる塗料に比べ格段に優れた、実用上問題ない耐酸性を実現することができる。本発明にかかる塗料で、他のポリオール樹脂及びメラミン樹脂を併用するに当たり、本発明の硬化性樹脂組成物の含有率はこれらとの合計樹脂固形分中10重量%以上、好ましくは2.5重量%以上でかつ、メラミン樹脂は3.0重量%以下、好ましくは2.0重量%以下であることが好ましい。本発明の硬化性樹脂組成物が10重量%より少なくなったり、メラミン樹脂が3.0重量%より多くなると耐酸性が向上できないので好ましくない。

【0154】本発明の硬化性樹脂組成物には、なかでも、暴落中の光沢保持と高伸展性機能の維持などの耐候性を一段と向上させるために紫外線吸収剤/ヒンダートアミン系光安定化剤=40~60/60~40(形分比)からなる混合物をアクリルポリオール樹脂(A)の固形分に対して0~10wt%の範囲内で使用するのが好ましい。その際添加量が10wt%以上であると、塗料価格が高くなる上に、低温時に結晶として析出しきたり、耐水性の低下をきたしたり、樹脂溶液が着色したりするので余り好ましくない。紫外線吸収剤とヒンダートアミン系光安定剤との混合比は前記した配合比の範囲外でもある程度、有効性は認められるが、前記した混合比の範囲が最も優れた有効性を示す。

【0155】前記紫外線吸収剤としては公知のものが使用できるが、代表的なものを示せば、チスピン900、チスピン384、チスピンP(以上、チバガイ一製)等のペントソトリアゾール系紫外線吸収剤や、サンダー3206(サンド製)等のシウウ酸アリド系紫外線吸収剤等を好ましく使用することができる。これらのものは、アクリルポリオールの共重合反応終了時もしくは塗料化時に所定量添加すればよい。一方T-17、T-37、T-38(いずれもアデカ・アーガス化学(株)製品)で例示される様なヒドロキシンベンゾフエノン基の如き紫外線吸収能を有する有機基と(メタ)アクリル酸基の様な共重合性のエチレン性不飽和基を同一分子中に有する反応紫外線吸収剤の場合には、所定量をアクリルポリオール樹脂(A)成分の合成段階で同時に共重合して導入すればよい。

【0156】前記ヒンダードアミン系光安定剤の例としては、通常HALS(ハルス)と称されるビベリジン系のも

ので代表的なものとして、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルビベリジン、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビベリジン)セバケート、又はチスピン144、292、765(いずれもチバ・ガイギー社製品)、MARK LA-57、62、63、67、68(いずれもアデカ・アーガス化学(株)製品)、サノールLS292(三共製)及びサンドバー-3058(サンド製)等のヒンダードアミン系光安定剤等を好ましく使用することができる。これらのは、アクリルポリオール樹脂(A)の共重合反応終了時もしくは塗料化時に、所定量添加すればよいし、MARK LA-82、87、T-41(いずれもアデカ・アーガス化学(株)製品)の如き、光安定化機能を有する有機基と(メタ)アクリル酸基の如き共重合性のエチレン性不飽和基を有するヒンダードアミン系化合物の場合には、所定量をアクリルポリオール樹脂(A)の合成段階で同時に共重合して導入すればよい。

【0157】さらに有効性を増すために、所望によって「スマライザ-BH」(住友化学工業(株)製品)、「シーナックスBCS」(白石カルシウム(株)製品)、20「イルガノックス1010もしくは1076」(チバ・ガイギー社製品)、「ノクライザ-TNP」(大内新興(株)製品)または「アンチオキシダントKB」(西ドイツ国/バイエル社製品)などの如き周知慣用の酸化防止剤を併用することもできる。

【0158】硬化触媒としては、焼成エステル、ドデシルベンゼンスルホン酸あるいはパラトルエンスルホン酸等の有機酸およびそのアミン塩と、ジブチルズズジラウレート、ジブチルズズマレート等のような有機スズ化合物およびそのキレート化合物等が挙げられる。

【0159】体质顔料としては、例えば、カオリインや、タルク、シリカ、マイカ、硫酸パリウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。タレ止め剤又は沈降性防止剤としては、例えば、ペントナイト、ヒマシ油ワックス、アマイドワックス、マイクロジェル(例えば、MG100S(大日本インキ製))、アルミニウムアセテート等を好ましく使用することができる。

【0160】レベリング剤としては、例えば、KP69、KP321及びKP301(以上、信越化学製)等のシリコン系の界面活性剤や、モドラー(三義モンサント製の表面調整剤)、BYK301、358(ピックケミージャパン製)等のシリコン系界面活性剤及びダイヤエイドAD9001(三義レイヨン製)等を好ましく使用することができる。

【0161】分散剤としては、例えば、Anti-Terra II又はAnti-Terra P及びDisperbyk-101(以上、ピックケミージャパン製)等を好ましく使用することができる。消泡剤としては、例えば、BYK-0(ピックケミージャパン製)等を好ましく使用することができる。

【0162】シンナーとしては、従来公知の芳香族化合物、アルコール類、ケトン類、エスチル化合物もしくはこれらの混合物等を使用することができる。蓄電防止

剤としては、例えば、エソカーボC25（ライオンアーマー製）等を好ましく使用することができる。

【0163】本発明の塗料組成物の調製に際しては、上記アクリルポリオール樹脂（A）、ボリソシアネット化合物（B）、及び必要に応じて硬化剤や顔料等の添加剤を混合し、サンドグラインドミルや、ボールミル、アトライター等の分散機によって均一に分散させることによって塗料用硬化性樹脂組成物が調製される。

【0164】本発明の硬化性樹脂組成物（塗料組成物）の塗装方法としては、まず、被塗装物に公知の脱脂洗浄処理、例えば、I、I、I-トリクロロエタン等の有機溶剤による脱脂洗浄や、アルカリ脱脂洗浄、酸洗浄、溶剤ワープ等を施した後、また、必要に応じて、被塗装物に対する塗料の付着力を更に向上させるために、例えば、プライマックN0.1500（日本油脂製）等のプライマーを塗布した後、本発明の塗料組成物を空気乾燥化塗装や、エアレス塗装等により直接塗装し、必要に応じて0.5-120分、好ましくは1~20分間セットした後、90~140℃、好ましくは100~120℃の低温で加熱硬化（焼付）させる。クリヤー塗料は、その下層を構成するベースコート塗料に対してウェットオンウェットで塗装してもよい。本発明においては、上記構成により、140℃以下の低温で加熱硬化させることができるので、ボリオレイン系樹脂成形品にもダメージを与えることなく、優れた塗膜特性を有する塗膜を被覆させることができる。

【0165】プライマーを塗布する場合には、その膜厚は、乾燥後の膜厚として、一般に3~20μm、好ましくは5~15μmである。また、クリヤー塗料の膜厚は、乾燥後の膜厚として、一般に15~45μm、好ましくは20~35μmである。本発明の塗料組成物を用いた塗装方法としては、2コート1ペーク形、3コート2ペーク形等が挙げられる。ここで、2コート1ペーク形とは、上塗り塗装の塗装方法の一つであって、まず、顔料及び/又は金属粉末を多く配合したベースコート塗料を塗装し、次いでその上に透明なクリヤー塗料又は顔料分の少ないカラーキリヤー塗料であるトップコートを塗装して、一度に焼付ける塗装方法である。上記2コート1ペーク形の塗装方法の場合には、ベースコート塗料は、通常の塗料組成物を使用し、トップコートには本発明の塗料組成物を使用することができる。3コート2ペーク形は、顔料、染料及び/又は金属粉末を配合した塗料を塗装して、焼付け、その上に更に顔料、染料及び/又は金属粉末を配合したベースコートを塗装し、次いで、その上に透明なクリヤー塗料又は顔料分又は染料分の少ないカラーキリヤー塗料であるトップコートを塗装して、一度に焼付ける塗装方法である。

【0166】

【実施例】次に、本発明を参考例、実施例、比較例により、更に、具体的に説明するが、本発明は、それらの例のみに限定されるものではない。なお、以下の例中にお

いて、部及び%は、特に断りの無い限り、すべて重量基準であるものとする。

参考例1

空気導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた4つ口フラスコに2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル（2-HEMA）2446部、ε-カプロラクトン（ε-CL）1610部、重合抑制剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル（HQME）1.99部、反応触媒として塩化第一ズズ（SnCl2）0.199部を入れ、空気を通じながら100℃で23時間反応させた。ε-カプロラクトンの反応率は99.4%、反応物の色相は20（APHA）であった。得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物に他のモノマーを共重合させたところ良好なアクリルポリオール樹脂を得た。

【0167】参考例2

空気導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた4つ口フラスコに2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル（2-HEMA）2446部、ε-カプロラクトン（ε-CL）1610部、重合抑制剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル（HQME）1.99部、反応触媒としてモノブチルズトリース-2-エチルヘキサネート0.795部を入れ、空気を通じながら100℃で6.5時間反応させた。ε-カプロラクトンの反応率は99.4%、反応物の色相は20（APHA）であった。得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルに他のモノマーを共重合させたところ良好なアクリルポリオール樹脂を得た（参考例5参照）。

【0168】参考例3

空気導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた4つ口フラスコに2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル（2-HEMA）2446部、ε-カプロラクトン（ε-CL）1073部、重合抑制剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル（HQME）1.72部、反応触媒としてモノブチルズトリース-2-エチルヘキサネート0.690部を入れ、空気を通じながら100℃で7時間反応させた。ε-カプロラクトンの反応率は99.6%、反応物の色相は30（APHA）であった。得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルに他のモノマーを共重合させたところ良好なアクリルポリオール樹脂を得た（参考例6参照）。

【0169】参考例4

参考例1と同様の装置に2-ヒドロキシエチルアクリル酸エステル（2-HEMA）504部、ε-カプロラクトン248部、重合抑制剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.368部、モノブチルズトリース-2-エチルヘキサネート0.148部を仕込み、空気を通じながら100℃、7時間反応させたところε-カプロラクトンの反応率は99.3%、反応物の色相は25（APHA）であった。得られた組成物を参考例5と同

じように共重合させたところ、良好なアクリルポリオール樹脂を得た。

【0170】参考比較例1

参考例1と同様な装置に2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル2446部、 ϵ -カプロラクトン2146部、重合抑制剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル2、25部、触媒としてモノブチルスズトリース-2-エチルヘキサネット0、900部を入れ、空気を通じながら100°Cで8時間反応させた。 ϵ -カプロラクトンの反応率は99.0%、反応物の色相は25(APHA)であつた。得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物に他のモノマーを共重合させたところ良好なるアクリルポリオール樹脂を得た(参考比較例7参照)。

【0171】参考比較例2

参考例1と同様な装置に2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル799部、 ϵ -カプロラクトン701部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0、735部、テトラブチルチタネート(TBT)0、147部を入れ、空気を通じながら100°C、64時間反応させたところ ϵ -カプロラクトンの反応率は99.6%、反応物の色相は50(APHA)であつた。得られた組成物を参考例1と同じように共重合させたところ反応中に増粘し、遂にはゲル化し、アクリルポリオール樹脂を得ることは出来なかつた。

【0172】参考比較例3

参考例1と同じ装置に2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル1816部、 ϵ -カプロラクトン3184部、ハイドロキノンモノメチルエーテル2、50部、モノブチルスズトリース-2-エチルヘキサネット1、00部を入れ、空気を通じながら100°Cで8、5時間反応させたところ、 ϵ -カプロラクトンの反応率は99.2%、反応物の色相は25(APHA)であつた。得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物に他のモノマーを共重合させたところ良好なアクリルポリオール樹脂を得た(参考比較例9、10参照)。

【0173】参考比較例4

参考例1と同じ装置に2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル1816部、 ϵ -カプロラクトン4776部、ハイドロキノンモノメチルエーテル3、30部、モノブチルスズトリース-2-エチルヘキサネット1、32部を入れ、空気を通じながら100°Cで8時間反応させたところ、 ϵ -カプロラクトンの反応率は99.2%、反応物の色相は25(APHA)であつた。得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物に他のモノマーを共重合させたところ良好なアクリルポリオール樹脂を得た(参考比較例11参照)。

【0174】参考比較例5

参考例1と同じ装置に2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル1816部、 ϵ -カプロラクトン6364部、ハイドロキノンモノメチルエーテル4、10部、モノブチルスズトリース-2-エチルヘキサネット1、64部を入れ、空気を通じながら100°Cで8、5時間反応させたところ、 ϵ -カプロラクトンの反応率は99.2%、反応物の色相は30(APHA)であつた。得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物に他のモノマーを共重合させたところ良好なアクリルポリオール樹脂を得た。

【0175】尚、上記参考例及び参考比較例における ϵ -カプロラクトンの理論上の付加モル数は次の通りである。

参考例1: n=0、75、参考例2: n=0、75、参考例3: n=0、50、参考例4: n=0、50、参考比較例1: n=1、参考比較例2: n=1、参考比較例3: n=2、参考比較例4: n=3、参考比較例5: n=4

30 n=0、50のものをFM0、5、n=0、75のものをFM0、75、n=1のものをFM1、n=2のものをFM2、n=3のものをFM3、n=4のものをFM4等と表記する。実際に上記で得られた組成物のGPCからの ϵ -カプロラクトンの連鎖分布を表1及び図1に示す。%はGPC面積%を示す。

【0176】

【表1】

表1

CLM数	0 (HEMA)	1	2	3	$\geq 4 *$	> 5	0 ~ \geq	M_w/M_n	≥ 2 (%)	≥ 3 (%)
参考例1	27.0	36.7	24.3	9.5	2.5		100.0	1.27	36.3	12.0
参考例2	26.3	36.3	24.5	9.6	3.3		100.0	1.24	37.4	12.9
参考例3	38.2	38.3	17.7	4.8	1.0		100.0	1.21	23.5	5.8
参考例4	35.1	39.5	19.0	5.2	1.1		100.0	1.22	25.4	6.4
参考比較例1	19.9	28.3	26.9	15.4	9.5		100.0	1.30	51.8	24.9
参考比較例3	6.2	16.7	25.9	23.2	15.7	12.3	87.7	1.28	77.1	51.2
参考比較例4	3.1	8.1	17.0	21.9	20.7	29.3	70.7	1.28	88.8	71.8
参考比較例5	1.4	3.9	9.9	16.4	19.6	48.9	51.1	1.26	94.8	84.9

* CLM付加数が5以上のピークが小さく第4ピークとの分離が出来ない場合、 ≥ 4 で表示。

参考比較例2は、ゲル化が起こった為、測定できず。

【0177】参考例1～4及び参考比較例1～5の反応 * 【0178】

組成、反応条件及び反応物の性状をまとめて表2及び表3に示す。

【表2】

表2

	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4
反応組成	2-HBMA(モル)	1	1	1
	2-HBA	—	—	1
	$\epsilon \sim$ CL	0.75	0.75	0.5
	HQME (ppm)	500	500	500
	SnCl ₄ (ppm)	50	—	—
	MBTTH (ppm) *	—	200	200
反応条件	TBT (ppm)	—	—	—
	反応温度 (°C)	100	100	100
	反応時間 (hrs)	23	6.5	7.0
反応物の性状	$\epsilon \sim$ CL 反応率 (%)	99.4	99.3	99.6
	水酸基価 (mgKOH/g)	260	262	296
	酸価 (mgKOH/g)	3.6	3.5	4.0
	色相 (APHA)	20	20	30
	日本ゴム工業規格 又はJIS G 9202 レポート(%)	0.65	0.70	0.85

【* MBT : モノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート】

【0179】

【表3】

表3

		参考者 比較例1	参考者 比較例2	参考者 比較例3	参考者 比較例4	参考者 比較例5
反応組成	2-HEMA (モル)	1	1	1	1	1
	2-HBA	—	—	—	—	—
	ϵ -CL	1.0	1.0	2.0	3.0	4.0
	HQME (ppm)	500	500	500	500	500
	SnCl ₄ (ppm)	—	—	—	—	—
	MBTIII (ppm) *	200	—	200	200	200
反応条件	TBT (ppm)	—	100	—	—	—
	反応温度 (°C)	100	100	100	100	100
	反応時間 (hrs)	8.0	64	8.5	8.0	8.5
反応物の性状	ϵ -CL 反応率 (%)	99.0	99.6	99.2	99.2	99.2
	木炭遮蔽 (mgKOH/g)	223	225	153	116	94
	酸価 (mgKOH/g)	3.7	3.7	2.7	2.0	1.7
	色相 (APHA)	25	50	25	25	30
* ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリル酸)、MBTIIIはMBTIIIの略称		0.35	3.96	0.28	0.20	0.15

【0180】参考例5

温度計、還流冷却器、窒素ガス導入口、攪拌機を備えた4つ口フラスコに酢酸ブチル50部、トルエン50部、ジターシヤリップチルバーオキシド(DTBPO)1.0部を仕込み、115°Cまで昇温し、115°Cに達したところですチレン1.7、3部、ブチルメタクリル酸エステル1.7、3部、ブチルアクリル酸エステル1.7、3部、メタクリル酸2.0部、参考例2で合成した ϵ -カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物4.6部、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル0部、アソビスイソブチロニトリル1.0部を3時間で滴下し更に4時間反応を維持し、良好なアクリルポリオール樹脂透明溶液(a-1)を得た。原料組成及び樹脂溶液の性状をそれぞれ表4及び表5に、 ϵ -カプロラクトン/HEMA仕込比率と ϵ -カプロラクトン連鎖分布比率の関係を表6及び図2に示す。

*鎖分布比率の関係を表6及び図2に示す。

【0181】参考例6及び参考比較例6~11

参考例3、参考比較例1~4で得た ϵ -カプロラクトン変性アクリル酸エステル組成物のモノマー及びHEMAを参考例5と同様の装置、配合条件で重合させたところ、参考例3及び参考比較例3、4で得られたモノマーからは良好なアクリルポリオール樹脂透明溶液を得ることができたが、参考比較例2で得たモノマーの場合は重合途中において反応液が増粘化に到り、樹脂溶液を得ることが出来なかった。各参考例及び参考比較例の原料組成及び樹脂溶液の性状をそれぞれ表4及び表5に、 ϵ -カプロラクトン/HEMA仕込比率と ϵ -カプロラクトン連鎖分布比率の関係を表6及び図2に示す。

【0182】

【表4】

表4

	参考例 5	参考例 6	参考比 較例5	参考比 較例6	参考比 較例7	参考比 較例8	参考比 較例9	参考比 較例10	参考比 較例11
仕込原料	酢酸ブチル	50	50	50	50	50	50	50	50
	トルエン	50	50	50	50	50	50	50	50
	DTBPO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	スチレン	17.3	19	23.3	15	17.	7.0	15.8	16.3
	メタクリル酸シテート	17.3	19	23.3	15	17.	7.0	15.8	16.3
	アクリル酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ϵ -カプロラクトン/HEMA仕込比率		参考例 2	参考例 46	参考例 3	参考例 41	HEMA 仕込 0	参考比 較例5 53.3	参考比 較例3 77	参考比 較例3 53.6
HEMA		0	0	28	0	9.1	0	15	20
AIBN		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

【0183】

【表5】

表5

	参考例 5	参考例 6	参考例比 較例5	参考例比 較例6	参考例比 較例5	参考例比 較例6	参考例比 較例5	参考例比 較例6	参考例比 較例5	参考例比 較例6
72.9M ⁴ H4-6樹脂溶液	a-1	a-2	RA-1	RA-2	RA-3	RA-4	RA-5	RA-6	RA-7	RA-8
72.9M ⁴ H4-6樹脂溶液の性状	固形分(%)	50.1	51.1	50.0	50.0	50.6	50.5	50.3	51.1	
粘度($\eta_{sp}/25^{\circ}\text{C}$)		650	1210	550	560	800	750	680	1120	
色相(APHA)		35	35	30	30	30	30	35	35	
(Solid 残留%)	酸価(mgKOH/g)	15.8	16.5	16.2	16.3	16.2	16.2	15.8	16.5	
(Solid 残留%)	水酸基価(mgKOH/g)	120	123	120	118	118	121	120	120	
Tg(°C)		6	10	22	0	5	-19	1	2	

[0184]

* * 【表6】

表6

連続数→	ε -カプロラクトン連鎖分布比率(%)						比率(%)	
	0	1	2	3	4	≥ 5		
参考例 5	FM0.75	26.3	36.3	24.5	9.6	3.3	0.0	37.4
参考例 6	FM0.5	38.3	38.3	17.7	4.8	1.0	0.0	23.5
参考例 6	HBMA	100.0						
参考例 7	PMI	19.9	28.3	26.8	15.4	9.5	0.0	51.8
参考例 8	PMI + HEMA	31.6	24.2	22.9	13.2	8.1	0.0	44.2
参考例 9	PM2	6.2	16.7	25.9	23.2	15.7	12.3	77.1
参考例 10	PM2 + HEMA	34.0	11.8	18.2	16.3	11.0	8.7	54.2
参考例 11	PM3 + HEMA	42.5	4.8	10.1	13.0	12.3	17.4	52.7

上記FM-Numberは ε -カプロラクトン/HBMA仕込比率を示す。HEMAを ε -カプロラクトン連鎖数0としてカウントした。

[0185] アクリルポリオール樹脂の重合において、得られるヒドロキシル価(OHV)を120に、又Tgを0~10°Cに設定した上記参考例の5、6、参考比較例の7、8、10、11において、参考例の5及び6が ε -カプロラクトンの單一付加物($n=1$)の割合が高く、かつアクリルポリオール樹脂のメラミン硬化物の硬度が下がる ε -カプロラクトンの二連鎖以上の付加物の割合が低くなることが分かる。

[0186] 参考例7「共重合体(A-1)の調製例」密蒸ガスで置換された四つ口フランスコに、メチルエチルケトンの294部を仕込んで、攪拌下に、7.5°Cに保持した。次いで、メタクリル酸の3.6、9部、スチレンの9.0、0部、アクリル酸ブチルの4.2、6部、参考例1で得られた ε -カプロラクトン変性アクリルモノマー40、5部、メタクリル酸ラウリルの9.0、0部及びバーブチルO【日本油脂(株)製のLer t-バーブチルバーオキシー-2-エチルヘキサノエート】の6、0部からなる混合物を、2時間かけて滴下せしめた。さらに、同温度で、5時間の反応を行なって、不揮発分50.0重量%で、酸価が8.0で、水酸基価が5.8(単位:mg-KOH/g、以下同じ)なる共重合体(A-1)を得た。

[0187] 参考例8「共重合体(A-2)の調製例】

窒素置換した反応容器に、メチルエチルケトンの87.0部を仕込み、攪拌下に、80°Cまで昇温した。さらに、スチレンの20.7部、メタクリル酸ラウリルの15.0部、参考例3で得られた ε -カプロラクトン変性アクリルモノマーの7.2部、メタクリル酸の3部、メタクリル酸ブチルの1.68部及び「バーブチルO」の3.0部を、4時間かけて滴下した。その後も、4時間に亘って攪拌を継続して、重合反応を続行せしめることによって、数平均分子量が26,000で、不揮発分が4.0%なる、ヒドロキシル基含有樹脂を得た。次いで、上記の重合液体液に、無水メタクリルの6、8部を加え、80°Cで4時間、攪拌を続けた後、ビニル変性ヒドロキシル基含有樹脂(B-1)が得られた。しかし後、上記反応容器と同様の容器に、この樹脂(B-1)の1.75部を仕込み、攪拌下に、80°Cに昇温した。メタクリル酸の9、2部、スチレンの7、6部、メタクリル酸ラウリルの7、5部、アクリル酸ブチルの3、4部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの2、3部、「バーブチルO」の4、5部及びメチルエチルケトンの2.0部からなる混合液を、4時間に亘って滴下し、重合を続行せしめた。その後も、2時間に亘って攪拌を継続せしめて、ビニル系共重合体(A-2)を得た。不揮発分は4

5. 6 % であった。

【0188】参考例9 [共重合体(A-3)の調製例] 窒素置換した反応容器に、メチルエチルケトンの8.70部を仕込んで、攪拌下に、8.0℃に昇温した。そこへ、ステレンの1.80部、メタクリル酸ラウリルの1.50部、アクリル酸ブチルの7.8部、参考例3で得られた ϵ -カプロラクトン変性アクリルモノマーの7.2部、メタクリル酸グリジルの1.20部及び「バーブチルO」の3.0部からなる混合液を、4時間かけて滴下し、重合を続行せしめた。さらに、4時間の攪拌を続けて、数平均分子量が20,000で、かつ、不揮発分が4.0 %なる、グリジル基及びヒドロキシル基を併せ有する樹脂を得た。次いで、この重合体溶液に、無水メタクリル酸の6.8部を加え、6.0℃で6時間の攪拌を続行した後、水の0.5部を加えた。これにより、グリジル基を保持したままの、ビニル変性ヒドロキシル基含有樹脂(B-2)を得た。しかる後、上記と同様の容器に、この樹脂(B-2)の3.0部を仕込み、攪拌下に、8.0℃に昇温した。次いで、メタクリル酸の3.9、2部、ステレンの2.7、0部、メタクリル酸ラウリルの4.5、0部、アクリル酸ブチルの4.1、0部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの2.7、8部、「バーブチルO」の2.7、0部及びメチルエチルケトンの4.0、0部からなる混合液を、4時間に亘って滴下し、重合を実施した。その後も、2時間に亘って攪拌を続けて、ビニル系共重合体(A-3)を得た。不揮発分は5.4、8 %であった。

【0189】参考例10 [共重合体(A-4)の調製例]

それぞれ、1.50部ずつの、参考例8で得られた樹脂(B-1)と、参考例10で得られた樹脂(B-2)とを、窒素置換した反応容器に仕込み、攪拌下に、8.0℃まで昇温した。次いで、メタクリル酸の3.9、2部、ステレンの2.7、0部、メタクリル酸ラウリルの4.5、0部、アクリル酸ブチルの4.1、0部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの2.7、8部、「バーブチルO」の2.7、0部及びメチルエチルケトンの4.0、0部からなる混合液を、4時間に亘って滴下し、重合を行った。その後も、2時間に亘って攪拌を継続せしめて、ビニル系共重合体(A-4)を得た。不揮発分は5.4、8 %であった。

【0190】参考例11 [共重合体(A-5)の調製例]

数平均分子量が1,250なるポリカプロラクトンジオールの6.2、5部及び「AOGX 68」[ダイセル化学工業(株)製の長鎖オレフィングリコール; 水酸基価=29.0]の1.67、8部と、1-イソシアノト-3-イソシアナトメチル-3、5、5-トリメチルシクロヘキサン(IPDI)の1.11部とを、反応容器に仕込み、窒素雰囲気下に、攪拌しながら110℃まで昇温し、同温度に60分間保持した。その後は、温度を8.0

℃に降温し、ジメチロールプロピオニ酸の3.3、5部、び酚酸エチルの1.60、6部及びオクテン酸錠の0.05部を仕込み、7.5℃で7時間のあいだ、反応を続行せしめた。反応終了後に、酚酸エチルの2.14、2部を追加することによって、不揮発分が5.0 %なる、ヒドロキシル基含有ウレタン樹脂が得られた。上記樹脂溶液に、無水メタクリル酸の2、6部を仕込み、窒素雰囲気下に、7.5℃で4時間、攪拌を続けることにより、ビニル変性ヒドロキシル基含有樹脂(B-3)を得た。次いで、窒素置換された同様の反応容器に、この樹脂(B-3)の1.00部を仕込んで、攪拌下に、7.5℃まで昇温した。メタクリル酸の1.5、4部、ステレンの2.3、3部、メタクリル酸イソブチルの2.2、4部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの5、5部及び参考例3で得られた ϵ -カプロラクトン変性アクリルモノマー5.0、1部と、「ナイバー BW」[日本油脂(株)製のベンゾイルバーキオサイド]の9、3部及び酚酸エチルの1.16、7部からなる混合液を、4時間かけて滴下し、重合反応を実施せしめた。その後も、4時間に亘って、攪拌を続けることによって、ビニル系共重合体(A-5)を得た。不揮発分は4.8、6 %であった。

【0191】参考比較例12 [ビニル系共重合体(RA-1)の調製例]

参考例7において、参考例1で得られた ϵ -カプロラクトン変性アクリルモノマー4.0、5部に代えて、参考比較例1で得られた ϵ -カプロラクトン変性アクリルモノマーを用いて同様に行って、不揮発分が5.0、0 %で、酸価が8.0で、かつ、水酸基価が5.8なるビニル系共重合体を得た。

【0192】参考比較例13 [ビニル系共重合体(RA-2)の調製例]

参考例11において、参考例3で得られた ϵ -カプロラクトン変性アクリルモノマーに代えて、「ブランクセルFM3」[ダイセル化学工業(株)製のラクタントヒドロキシエチルメタクリレート]を用いて同様に行って、不揮発分が5.0、0 %で、酸価が8.0で、かつ、水酸基価が5.8なるビニル系共重合体を得た。

【0193】実施例1

アクリルポリオール樹脂であるビニル系共重合体(A-1)の2.00部と、「バーノック980」[大日本化学工業(株)製のポリイソシアネート; 不揮発分=7.5、6 %]の3.9、7部、メチルエチルケトンの1.00部及びトリエチルアミンの5、0部が混合され、良く攪拌されている反応容器中へ、徐々に、蒸留水の3.00部を加えた。途中、系が転相する直前で、ジブチル錫ジラウレートの0、02部を加え、転相後に、蒸留水の2.00部を加えた。次いで、減圧下に、溶剤を留去せしめてから、6.0℃で1時間のあいだ加热を続行することによって、粒子内部の架橋を促進せしめた。その後は、水の一部を、減圧下に留去せしめて、不揮発分が3.1、0 %

なる、架橋粒子の水分散体を得た。しかる後、この架橋粒子水分散体の一部を取り、100倍量のテトラヒドロフランへ加えた処、透明に溶解せずに、白濁した。また、この水分散体を、50℃で20日間のあいだ保持して、経時変化を観察した処、何ら、分散安定性に、変化は認められなかつた。しかし、エチレングリコールモノブチルエーテルを、この水分散体の固形分に対して、20%に当たる量を添加して、50℃で20日間を経過した処で、系の増粘傾向が認められた。なお、かくして得られた架橋粒子の架橋間平均分子量は、570に設計されたものであった。また、固形分の20%に当たる量の溶剤を添加することによって、造膜温度は室温以下のものとなつた。

【0194】実施例2

アクリルポリオール樹脂であるビニル系共重合体(A-2)の219、3部と、「バーノック980」の3.9、7部、メチルエチルケトンの100部及びトリエチルアミンの1.0、8部を用いるように変更した以外は、実施例1と同様に行なつた処、かくして得られた架橋粒子水分散体は、不揮発分が31.6%であり、分散状態も良好であった。次いで、この架橋粒子水分散体の一部を取り、100倍量のテトラヒドロフランへ加えた処、透明に溶解せずに、白濁した。また、この水分散体を、50℃に20日間のあいだ保持して経時変化を観察した処、分散安定性の変化は、何ら、認められなかつた。同様に、エチレングリコールモノブチルエーテルを、この水分散体の固形分に対して20%に当たる量を添加した処では、50℃で20日間の経時後においても、粘度特性に、変化は認められなかつた。なお、当該架橋粒子の架橋間平均分子量は、630に設計されたものであった。また、固形分の20%に当たる量の溶剤を添加することによって、造膜温度は室温以下のものとなつた。

【0195】実施例3

アクリルポリオール樹脂であるビニル系共重合体(A-3)の182、5部と、「バーノック980」の2.6、5部、メチルエチルケトンの150部及びトリエチルアミンの1.5、3部を用いるように変更した以外は、実施例1と同様に行なつた処、かくして得られた架橋粒子水分散体は、不揮発分が30.5%であり、分散状態も良好であった。次いで、この架橋粒子水分散体の一部を取り、100倍量のテトラヒドロフランへ加えた処、透明に溶解せずに、白濁した。また、この水分散体を、50℃に20日間のあいだ保持して経時変化を観察した処、分散安定性に、何らの変化も認められなかつた。同様に、エチレングリコールモノブチルエーテルを、この水分散体の固形分に対して、20%に当たる量を添加した処では、50℃で20日間を経過しても、依然として、粘度特性に変化は認められなかつた。なお、該架橋粒子の架橋間平均分子量は、グリジル基の反応を通して、若干ながら、変化するに過ぎないものであり、580～680の範囲に設計されたものであった。また、固形分の20%に当たる量の溶剤を添加することによって、造膜温度は室温以下のものとなつた。

0～680の範囲に設計されたものであった。また、固形分の20%に当たる量の溶剤を添加することによって、造膜温度は室温以下のものとなつた。

【0196】実施例4

アクリルポリオール樹脂であるビニル系共重合体(A-4)の182、5部と、「バーノック980」の2.6、5部、メチルエチルケトンの150部及びトリエチルアミンの1.5、3部を用いるように変更した以外は、実施例1と同様に行なつた処、かくして得られた架橋粒子水分散体は、不揮発分が32.3%であり、分散状態も良好であった。次いで、この架橋粒子水分散体の一部を取り、100倍量のテトラヒドロフランへ加えた処、透明に溶解せずに、白濁した。また、この水分散体を、50℃に20日間のあいだ保持して経時変化を観察した処、分散安定性には、何らの変化も認められなかつた。同様に、エチレングリコールモノブチルエーテルを、この水分散体の固形分に対して、20%に当たる量を添加してみたが、50℃で20日間を経過しても、依然として、粘度特性に変化は認められなかつた。なお、該架橋粒子の架橋間平均分子量は、グリジル基の反応を通して、若干ながら、変化するに過ぎないものであり、580～680の範囲に設計されたものであった。また、固形分の20%に当たる量の溶剤を添加することによって、造膜温度は室温以下のものとなつた。

【0197】実施例5

アクリルポリオール樹脂であるビニル系共重合体(A-5)の205、8部と、「バーノック980」の3.9、7部、メチルエチルケトンの150部及びトリエチルアミンの1.0、8部を用いるように変更した以外は、実施例1と同様に行なつた処、かくして得られた架橋粒子水分散体は、不揮発分が35.3%であり、分散状態も良好であった。次いで、この架橋粒子水分散体の一部を取り、100倍量のテトラヒドロフランへ加えた処、透明に溶解せずに、白濁した。また、この水分散体を、50℃に20日間のあいだ保持して、経時変化を観察した処、分散安定性には、何らの変化さえ、認められなかつた。同様に、エチレングリコールモノブチルエーテルを、この水分散体の固形分に対して、20%に当たる量を添加してみたが、50℃で20日間を経過したのちにおいても、依然として、粘度特性には、何らの変化も認められなかつた。なお、該架橋粒子の架橋間平均分子量は、630に設計されたものであった。また、固形分の20%に当たる量の溶剤を添加することによって、造膜温度は室温以下のものとなつた。

【0198】実施例6

窒素置換した四つ口フラスコに、「ユニセフPT-200」[日本油脂(株)製]のポリテトラメチレン glycole [Mn=2,000]の250部及びイソホロジイソシアネートの5.5、5部を仕込んで、120℃で30分間の反応を行つてから、オクテン酸錫の0.05部

を投入して、同温度で、さらに、60分間の反応を行なった後に、系を80℃に降温して、メチルエチルケトンの18.2・5部及びジメチロールプロピオニ酸の3.3・5部を投入して、80℃で6時間の反応を行なった処、不揮発分が6.5%で、酸価が41.4で、かつ、イソシアネート基含有量が3.0%なる、ウレタン・プレポリマーが得られた。しかし後、この樹脂の200部と、「バーノック980」の5.1・6部、メチエチルケトンの100部及びトリエチアルアミンの5.0部とを合わせて、よく攪拌混合し、脱脂を続けながら、徐々に、蒸留水の600部を加え、次いで、ジエチレントリアミンの1.2部を100部の蒸留水に溶かした水溶液をも加えてから、系を減圧下に保って、60～70℃で、溶剤及び水の一部を留去せしめて、不揮発分が31.0%の架橋粒子分散体を得た。次いで、かくして得られた架橋粒子分散体の19.4部と、蒸留水の407部及びトルエンの1.2部とを、窒素置換した四つ口フラスコに加え、80℃に昇温した。しかし後、メタクリル酸アリルの4部、メタクリル酸メチルの13部、メタクリル酸ブチルの13部、参考例4で得られたε-カーボラクトン変性アクリルモノマーを混合した溶液と、過硫酸アンモニウムの0.15部を20部の蒸留水に溶かした水溶液とを、それぞれ4時間かけて滴下し、重合を行なった。その後も、同温度で2時間攪拌を継続した。次いで、減圧下に、溶剤と水の一部とを留去せしめて、不揮発分が32.7%のアクリル／ウレタン複合架橋粒子を得た。次いで、この架橋粒子分散体の一部を取り、100倍量のテトラヒドロフランへ加えた処、透明に溶解せず、白濁した。また、この分散体を、50℃に20日間のあいだ保持して、経時変化を観察した処、分散安定性には、何らの変化も認められなかった。同様に、エチレンジグリコールモノブチルエーテルを、この分散体の固形分に対して20%に当たる量を添加したが、50℃で20日間を経過した時点でも、粘度特性に変化は認められては居なかった。なお、該架橋粒子の架橋間平均分子量は、500に設計されたものであった。さらに、固形分の20%に当量の溶剤を添加することによって、造膜温度は室温以下のものとなつた。

【0199】比較例1

実施例1において、ビニル系共重合体(A-1)に代えて、ビニル系共重合体(RA-1)を用いて、実施例1と同様に行なつた。

【0200】比較例2

実施例5において、ビニル系共重合体(A-5)に代えて、ビニル系共重合体(RA-2)を用いて、実施例1と同様に行なつた。

【0201】比較例3

実施例6において、参考例4で得られたε-カーボラクトン変性アクリルモノマーに代えて、ビニル系共重合体(RA-1)を用いて、実施例1と同様に行なつた。

【0202】比較例4及び5

従来型の被膜形成法によるものとして、それぞれ、アクリル樹脂／メラミン樹脂から成る構成の、市販の焼き付け硬化型塗料と、アクリル樹脂／ポリイソシアネート樹脂から成る構成の、市販の常温硬化型塗料との二種を用いているが、いずれも、自動車トップコート用の樹脂組成物である。

【0203】応用例1～6及び比較応用例1～4

次に、各実施例及び比較例で得られたそれぞれの架橋粒子を、そのまま単独で、あるいは、架橋剤として「MW12LF」〔三和ケミカル(株)製のメラミン樹脂；不揮発分=7.5.6%〕を配合した形で、それぞれ、金属板に、またはホワイト・ペース上に、あるいは電着塗板上に、常法により、スプレー塗装を行い、被膜を形成せしめた。

【0204】次いで、それぞれの被膜について、種々の物理評価を行なつた。

【0205】また、それぞれの評価は、以下に示すような要領により行なつたものである。

20 【耐雨水性】沸騰した水に、試験塗板を60分間浸漬した後の表面状態を、目視により評価判定した。

○……全く異状が認められない

△……軟化あるいは白化が少し認められる

×

【耐汚染性】試験塗板に、赤又は黒の油性マジックで印を付けて、60分間放置してから、アルコールで拭き去ったあとの汚染状態を、目視により評価判定した。

○……殆ど、跡が残らない状態

△……跡が少し残る状態

30 ×……跡が、殆ど残れない状態

【耐衝撃性】デュボン式衝撃試験機を用い、撃芯半径1/2インチで、荷重1Kgで以下落させたとき、塗面にリフレの入らない最大高さ(cm)で以下表示した。

【耐ティッピング性】飛石試験機(スガ試験機(株)製品)を使用して、同試験機の試料ホルダーに、塗装試験板を垂直に取り付け、50gの7号砂石を、同試験機の圧力で、4Kg/cm²の空気圧で噴射させ、この砂石を、試験板に対直角に衝突させる。その後、試験板は水洗し、乾燥させて、ティッピングによって浮き上がった塗膜や傷の状態を、下記の基準で以下評価判定した。なお、試験板は-25℃に冷やした恒温槽に、20分間以上置いておき、取り出した後、直ちに、上記方法でティッピング試験を行なつた。

○……塗膜の剥がれや浮きが認められない

○……塗膜に多少剥がれや浮きが認められる

×

【密着性】素地に達するように、カッターナイフで、試験片のほぼ中央に、直交する横横11本ずつの平行線を、1mmの間隔で引いて、1cm²の中に100個の

50 升目が出来るように、ゴパン目状に切傷を付け、その塗

面に、粘着セロファン・テープを張り付け、それを、急激に剥がしたのちのゴバン目塗面を、目視により評価判定した。

○…………塗膜の剥離が全く認められない

△…………塗膜の剥離が少し認められる

×…………塗膜の剥離が、著しく認められる

〔光沢〕 60度鏡面光度計の鏡面反射率により評価判定した。

〔耐溶剤性〕 フェルトに、キシレン又はアセトンをしみ込ませ、ラビング装置により、荷重を1Kgかけ、200回ラビングを行なったあと、塗面の光沢保持率で以て表示した。

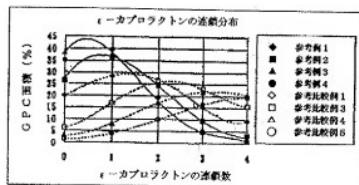
〔耐酸性〕 塗面に、10%の硫酸水溶液をスポットして、60℃に30分間保持したあと、塗膜のフレキシビリティを損傷の程度を、目視により、10段階で以て、評価判定した。

〔耐アルカリ性〕 塗板を、5%のKOH水溶液に、室温で、100時間浸漬し、塗膜の損傷程度を、目視により評価判定した。

〔硬度〕 鉛筆硬度により、評価判定した。

〔耐候性〕 塗板を、スガ試験機(株)製の「サンシャイン・ウエザーマスター」により、1,000時間に及ぶ耐候促進試験を行なったのちの、光沢保持率で以て表示した。

【図1】



〔ボットライフ〕 JIS K6400(1999)4.9に準拠して行った。

〔0206〕 以上の実施例、比較例から、これらの二連鎖以上のε-カプロラクトン付加物の割合が少ないものを、例えば自動車用トップコートの塗料材料として用いる場合、作業性よく、塗膜の硬度、仕上り外観、耐候性、耐酸性、耐汚染性、光沢、柔軟性、耐擦傷性のバランス良い塗膜を作ることが出来ることが明らかである。

〔0207〕

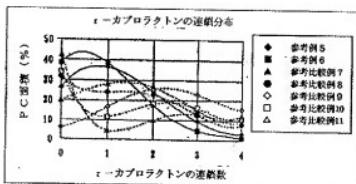
【発明の効果】 本発明のラクton連鎖を低減したラクトン変性单量体を用いた硬化性塗料組成物は、ポリイソシアネート硬化性であっても、作業性よく、耐酸性と耐擦傷性が高水準でバランスし、かつ耐屈曲性及びコート密着性においても優れた塗膜を提供する。従来型の被膜形成性樹脂を用いた塗料組成物にあっては、耐酸性の不良の原因であった、メラミン樹脂硬軟化剤を使用した場合においても、本発明の塗料を用いれば、何らの問題をも発生しないという、大きなメリットがもたらされる。

【図面の簡単な説明】

20 20 【図1】参考例1～4及び参考比較例1～5におけるε-カプロラクトンの連鎖分布を示す。

【図2】参考例5～6、参考比較例7～11におけるε-カプロラクトン/HEMA比辯比率とε-カプロラクトン連鎖分布比率の関係を示す。

【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J034 BA03 DA01 DA05 DB03 DB05
DK02 DP03 DP06 DP18 GA24
GA33 GA36 HA01 HA02 HB08
HC03 HC12 HC13 HC16 HC34
HC35 HD02 RA07
4J038 CP111 DG191 DC261 KA03
KA08 MA02 MA08 MA10 NA04
NA11 NA12 NA26 PC02

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-313495
(43)Date of publication of application : 06.11.2003

(51)Int.Cl. C09D175/04
C09D 5/44
C09D133/14
C09D163/00

(21)Application number : 2002-347557 (71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD
(22)Date of filing : 29.11.2002 (72)Inventor : SAWADA HIDENORI
IIJIMA HIDEMOTO
NISHIGUCHI JIRO
KAMIKADO KOJI

(30)Priority
Priority number : 2002044315 Priority date : 21.02.2002 Priority country : JP

(54) CATIONIC ELECTRODEPOSITION COATING COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cationic resin composition excellent in weathering resistance, corrosion preventing properties, adhesion, and long-term stability of a coating material.

SOLUTION: The cationic electrodeposition coating composition comprises (A) an amino-containing epoxy resin obtained by the addition reaction of (a-2) an amino-containing compound to (a-1) an epoxy resin having an epoxy equivalent of 400-3,000, (B) an amino-containing acrylic resin obtained by the addition reaction of (b-4) an amino-containing compound to a copolymer resin obtained by radically copolymerizing a mixture containing (b-1) a poly(lactone-modified hydroxy-containing radically copolymerizable monomer prepared by the addition reaction of a lactone to (b) a hydroxy-containing acrylic monomer and (b-2) glycidyl (meth)acrylate as essential components and (b-3) other radically copolymerizable monomers, and (C) a blocked polyisocyanate curing agent as a curing component, wherein component A is present in an amount of 5-80 wt.%, component B is present in an amount of 5-80 wt.%, and component C is present in an amount of 10-40 wt.% each based on the total solids of components A, B, and C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.11.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-313495

(P2003-313495A)

(43) 公開日 平成15年11月6日(2003.11.6)

(51) Int. C17

識別号

F I

ト-73-D(参考)

C09D 175/04

C09D 175/04

41038

5/44

5/44

133/14

133/14

163/00

163/00

審査請求 未請求 請求項の数14 O.L.

(全12頁)

(21) 出願番号 特願2002-347557(P2002-347557)

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

(22) 出願日 平成14年11月29日(2002.11.29)

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(31) 優先権主張番号 特願2002-44315(P2002-44315)

(72) 発明者 澤田 英典

(32) 優先日 平成14年2月21日(2002.2.21)

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

ペイント株式会社内

(72) 発明者 飯島 英基

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西

(74) 代理人 100095175

ペイント株式会社内

弁理士 渡辺 秀夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】カチオン電着塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】耐候性、防食性、密着性、長期間での塗料安定性に優れるカチオン性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】下記成分。

成分(A) : エポキシ当量が400～3000のエポキシ樹脂(a-1)にアミノ基含有化合物(a-2)を付加して得られるアミノ基含有エポキシ樹脂(A)

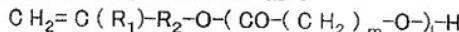
、成分(B) : 水酸基含有アクリル系モノマー(b)にラクton類を付加してなるポリラクトン変性水酸基含有ラジカル共重合性モノマー(b-1)と、グリシジル(メタ)アクリレート(b-2)を必須成分とし、さらにその他のラジカル共重合性モノマー(b-3)をラジカル共重合して得られる共重合体樹脂に、アミノ基含有化合物(b-4)を付加して得られるアミノ基含有アクリル樹脂(B)、成分(C) : 硬化成分としてブロック化ポリイソシアネート硬化剤(C)を含有し、上記、

成分(A)、成分(B)、成分(C)の固形分合計を基準にして、成分(A)を5～80重量%、成分(B)が5～80重量%、成分(C)を10～40重量%含有することを特徴とするカチオン電着塗料組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記成分、

成分（A）：エポキシ当量が400～3000のエポキシ樹脂（a-1）にアミノ基含有化合物（a-2）を付加して得られるアミノ基含有エポキシ樹脂（A）、
 成分（B）：水酸基含有アクリル系モノマー（b）にラクトン類を付加してなる下記の式（1）又は式（2）で示されるポリラクトン変性水酸基含有ラジカル共重合性モノマー（b-1）と、グリジル（メタ）アクリレート（b-2）を必須成分とし、さらにその他のラジカル＊10



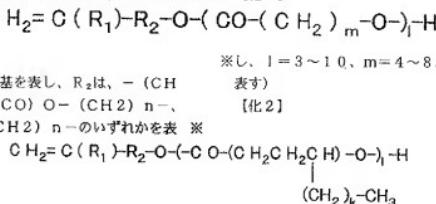
式（1）

 (R_1) はH、又はアルキル基を表し、 R_2 は、 $-(\text{CH})$ 2) $-\text{O-}$ 、又は、又は $-(\text{CO})\text{O}-$ $(\text{CH}_2)\text{n-}$ 、又は $-\text{O-}(\text{CO})-\text{(CH}_2)\text{n-}$ のいずれかを表 *

*共重合性モノマー（b-3）をラジカル共重合して得られる共重合体樹脂に、アミノ基含有化合物（b-4）を付加して得られるアミノ基含有アクリル樹脂（B）、成分（C）：硬化成分としてブロック化ポリイソシアネート硬化剤（C）を含有し、

上記、成分（A）、成分（B）、成分（C）の固形分合計を基準にして、成分（A）を5～80重量%、成分（B）が5～80重量%、成分（C）を10～40重量%含有することを特徴とするカチオン電着塗料組成物。

【化1】



式（2）

（R₁）はH、又はアルキル基を表し、R₂は、 $-(\text{CH})$
 2) $-\text{O-}$ 、又は、 $-(\text{CO})\text{O}-$ $(\text{CH}_2)\text{n-}$ 、又は
 $-\text{O-}(\text{CO})-\text{(CH}_2)\text{n-}$ のいずれかを表し、I
 $= 3 \sim 10$ 、k = 0～4、n = 1～10の整数を表す】

【請求項2】 アミノ基含有アクリル樹脂（B）が、構成するモノマーの固形分合計量に対して、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートにラクトン類を付加してなる式（1）、又は式（2）で示されるポリラクトン変性水酸基含有ラジカル共重合性アクリル系モノマー（b-1）を5～40重量%、グリジル（メタ）アクリレートを2～30重量%、その他のラジカル共重合性モノマー（b-3）を30～93重量%を配合し、ラジカル共重合反応して得られる樹脂に、さらにアミノ基含有化合物（b-4）を付加して得られるアミノ基含有アクリル樹脂（B）である、請求項1に記載されたカチオン電着塗料組成物。

【請求項3】 ラクトン類が、ε-カプロラクトンである、請求項1又は2に記載されたカチオン電着塗料組成物。

【請求項4】 アミノ基含有エポキシ樹脂（A）はアミン価が40～80mg KOH/gの範囲の樹脂である、請求項1乃至3のいずれか1項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

【請求項5】 アミノ基含有エポキシ樹脂（A）の1級水酸基価が1.0～2.0mg KOH/gの範囲である、請求項1乃至4のいずれか1項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

【請求項6】 アミノ基含有エポキシ樹脂（A）は数平均分子量5000～50000の樹脂である、請求項1乃至

5のいずれか1項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

【請求項7】 アミノ基含有エポキシ樹脂（A）は溶解性パラメーターδ_Aが9、5～11、5の樹脂である、請求項1乃至6のいずれか1項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

【請求項8】 アミノ基含有アクリル樹脂（B）は水酸基価が1.0～3.0mg KOH/gの範囲の樹脂である、請求項1乃至7のいずれか1項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

【請求項9】 アミノ基含有アクリル樹脂（B）はアミン価が1.0～1.25mg KOH/gの範囲の樹脂である、請求項1乃至8のいずれか1項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

【請求項10】 アミノ基含有アクリル樹脂（B）は数平均分子量が10000～50000の樹脂である、請求項1乃至9のいずれか1項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

【請求項11】 アミノ基含有アクリル樹脂（B）は溶解性パラメーターδ_Aが9、5～11、5の樹脂である、請求項1乃至10のいずれか1項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

【請求項12】 1種以上の芳香族系イソシアネートと1種以上の脂肪族系、又は脂環族系イソシアネートからなるブロック化ポリイソシアネート硬化剤（C）を含有する、請求項1乃至11のいずれか1項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

【請求項13】 アミノ基含有エポキシ樹脂（A）とアミノ基含有アクリル樹脂（B）の溶解性パラメーターδ_Aの差が0～0.7である、請求項1乃至12のいずれ

か1項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

【請求項14】 請求項1乃至13のいずれか1項に記載されたカチオン電着塗料組成物に、該組成物の固形分100重量%に対して、ビスマス化合物0.01~10重量%を配合したカチオン電着塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐候性、防食性に優れ、かつ長期の溶定性が良好なカチオン電着塗料を得ることのできるカチオン性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 カチオン電着塗料は主に、自動車下塗り用を始め幅広い用途に使用されており、従来種々の特性を有するものが開発されている。従来、エポキシ樹脂とアクリル樹脂を含有し、その溶解性パラメータの差による層分離によって、鋼板側に防食性に優れたエポキシ樹脂を多く含有する層が形成され、塗膜表面側にアクリル樹脂が多く含有する層が形成することによって、耐候性と防食性の両立を図った発明として、特開平8-333528号公報、特開平1-0-292131号公報、特開2000-345394号公報、特開2001-234116号公報などがある。またカチオン電着塗装は、5~300m²の電着槽にカチオン電着塗料を満たし、被塗物である自動車ボディや部品に電圧を印加することによって塗膜が析出し、焼付け乾燥することによって塗膜が形成される。カチオン電着塗料が塗装されるカチオン電着塗装設備は、電着槽の他に、回収水洗設備、UF濾過設備、精密濾過設備などがあり、カチオン電着塗料は、循環や回収液の水洗による機械的シェア、濾過設備を通して差圧による機械的シェア、電着槽内のポンプのサクションやデリバリー時に生じる機械的シェア、また自動車ボディが持ち込む脱脂液や化成液のコンタミや溶剤の揮発による化学的シェアなど、多くのシェアを受けている。また塗装される被塗物が少なくなると持ち出される塗料が減るために、補給され塗料も少なくなる。そのことから、古い塗料が上記のような機械的シェアや化学的シェアを長期間にわたって受けることとなり、例えば、ライン塗装によって減った塗料を、補給によって電着槽に同じ容量の塗料を投入するに1ヶ月を要した場合、1ターンオーバー/月(置換率約6.5%/月)である。ここで0.1ターンオーバー/月の電着塗装ライン(以下、低速ターンオーバーのラインと称する場合もある)は、電着槽内の塗料が6.5%置換するのに10ヶ月を要することとな*

*り、残りの3.5%はそれ以上の期間に渡ってシェアを受けることとなる。このことからカチオン電着塗料の長期間に渡る塗料安定性は重要であり、従来の発明に挙げられたような溶解性パラメーターが極端に離れた樹脂を用いたカチオン電着塗料を低速ターンオーバーのラインに適用すると、仕上がり性の低下、精密濾過の目づまり、UF濾過の目づまり、電着槽に発生する凝集ブツによる清掃などのメンテナンスなどの問題点が生じることがあり、長期の塗料安定性に優れ、耐候性と防食性を有するカチオン電着塗料の開発が求められていた。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題を解決すべく観察研究を重ねた結果、アミノ基含有エポキシ樹脂(A)、水酸基含有アクリル系モノマーにラクタント類を付加してなるポリラクタント変性水酸基含有ラジカル共重合性モノマーとグリシジル(メタ)アクリレートを必須成分とし、さらにその他のラジカル共重合性モノマーをラジカル共重合して得られる共重合体樹脂に、アミノ基含有化合物(B)、プロック化ポリイソシアネート硬化剤(C)を配合することにより、塗料安定性に優れ良好な耐候性と防食性を有するカチオン電着塗料を発明した。

【0004】 即ち本発明は、

「1. 下記成分、

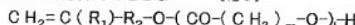
成分(A)：エポキシ当量が400~3000のエポキシ樹脂(a-1)にアミノ基含有化合物(a-2)を付加して得られるアミノ基含有エポキシ樹脂(A)、

成分(B)：水酸基含有アクリル系モノマー(b)にラクタント類を付加してなる下記の式(1)又は式(2)で示されるポリラクタント変性水酸基含有ラジカル共重合性モノマー(b-1)と、グリシジル(メタ)アクリレート(b-2)を必須成分とし、さらにその他のラジカル共重合性モノマー(b-3)をラジカル共重合して得られる共重合体樹脂に、アミノ基含有化合物(b-4)を付加して得られるアミノ基含有アクリル樹脂(B)、

成分(C)：硬化成分としてプロック化ポリイソシアネート硬化剤(C)を含有し、上記、成分(A)、成分(B)、成分(C)の固形分合計を基準にして、成分(A)を5~80重量%、成分(B)が5~80重量%、成分(C)を10~40重量%含有することを特徴とするカチオン電着塗料組成物。

【0005】

【化3】



【0006】 式(1)

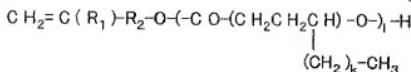
(R₁)_nはH、又はアルキル基を表し、R₂は、-(CH₂

2)n-、又は、又は-(CO)O-(CH₂)n-、又は-O-(CO)-(CH₂)n-のいずれかを表す)

し、j=3~10、m=4~8、n=1~10の整数を表す)

【0007】

【化4】



【0008】式(2)

(R₁はH、又はアルキル基を表し、R₂は、-(CH₂)_n-、又は、又は-(CO)O-(CH₂)_n-、又は-O-(CO)-(CH₂)_n-のいずれかを表し、l=3~10、k=0~4、n=1~10の整数を表す)

2. アミノ基含有アクリル樹脂(B)が、構成するモノマーの固形分合計量に対して、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートにラクトン類を付加してなる式(1)、又は式(2)で示されるポリラクトン変性水酸基含有ラジカル共重合性アクリル系モノマー(b-1)を5~40重量%、グリシジル(メタ)アクリレートを2~30重量%、その他のラジカル共重合性モノマー(b-3)を30~93重量%を配合し、ラジカル共重合反応して得られる樹脂に、さらにアミノ基含有化合物(b-4)を付加して得られるアミノ基含有アクリル樹脂(B)である、1項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

3. ラクトン類が、ε-カプロラクトンである、1項又は2項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

4. アミノ基含有エポキシ樹脂(A)はアミン価が40~80mgKOH/gの範囲である、1項乃至3項のいずれか1項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

5. アミノ基含有エポキシ樹脂(A)の1級水酸基価が10~200mgKOH/gの範囲である、1項乃至4項のいずれか1項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

6. アミノ基含有エポキシ樹脂(A)は数平均分子量5000~50000の樹脂である、1項乃至5項のいずれか1項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

7. アミノ基含有エポキシ樹脂(A)は溶解性パラメータδ_Aが9、5~11、5の樹脂である、1項乃至6項のいずれか1項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

8. アミノ基含有アクリル樹脂(B)は水酸基価が10~300mgKOH/gの範囲の樹脂である、1項乃至7項のいずれか1項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

9. アミノ基含有アクリル樹脂(B)はアミン価が10~125mgKOH/gの範囲の樹脂である、1項乃至8項のいずれか1項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

10. アミノ基含有アクリル樹脂(B)は数平均分子量が10000~50000の樹脂である、1項乃至9項のいずれか1項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

11. アミノ基含有アクリル樹脂(B)は溶解パラメーターδ_Aが9、5~11、5の樹脂である、1項乃至10項のいずれか1項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

12. 1種以上の芳香族系イソシアネートと1種以上の脂肪族系、又は脂肪族系イソシアネートからなるブロック化ポリイソシアネート硬化剤(C)を含有する、1項乃至11項のいずれか1項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

13. アミノ基含有エポキシ樹脂(A)とアミノ基含有アクリル樹脂(B)の溶解性パラメーターδ_Aの差が0~0、7である、1項乃至12項のいずれか1項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

14. 1項乃至13項のいずれか1項に記載されたカチオン電着塗料組成物に、該組成物の固形分100重量%に対して、ビスマス化合物0、01~10重量%を配合したカチオン電着塗料組成物。」に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明は、塗料安定性、耐候性、防食性に優れるカチオン性樹脂組成物に関する。

アミノ基含有エポキシ樹脂(A)：アミン基含有エポキシ樹脂としては、例えば、(I)ポリエポキシ化合物と1級モノマー及びポリアミン、2級モノマー及びビスアミン又は1、2級混合ポリアミンとの付加物(例えば、米国特許第3,984,299号明細書)；(II)ポリエポキシ化合物とケチミン化された1級アミノ基を有する2級モノマー及びポリアミンとの付加物(例えば、米国特許第4,017,438号明細書)；(III)ポリエポキシ化合物とケチミン化された1級アミノ基を有するヒドロキシ化合物とのエーテル化により得られる反応物(例えば、特開昭59-43013号公報)等を挙げることができる。上記アミン付加工エポキシ樹脂の製造に使用されるポリエポキシ化合物は、エポキシ基を1分子中に2個以上有する化合物であり、一般に少なくとも200、好ましくは400~3,000、更に好ましくは800~2,000の範囲内の数平均分子量を有するものが適しており、特にポリフェノール化合物とエピクロヒドリンとの反応によって得られるのが好ましい。

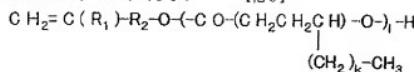
該ポリエポキシ化合物の形成のために用い得るポリフェノール化合物としては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,2-プロパン、4,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)-2,2-プロパン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン、テトラ(4-ヒドロキシフェ

ニル) - 1, 1, 2, 2-エタン、4, 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等を挙げることができる。該ボリエボキシド化合物は、ポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアミドアミン、ポリカルボン酸、ポリイソシアネート化合物など一部反応させたものであってもよく、更にまた、 ε -カプロラクトン、アクリルモノマーなどをグラフト重合させたものであってもよい。

【0010】アミノ基含有エポキシ樹脂(A)は、数平均分子量は、500～5,000の範囲内、特に600～4,500、さらによくは800～4,000の範囲内の数平均分子量、アミニン値が4.0～8.0 mg KOH/gの範囲、1級水酸基価が1.0～2.0 mg KOH/gの範囲、溶解性パラメーター β が9.5～11.5の範囲であるものが適している。溶解性パラメーターは次の(注1)で示されるパラメーターである。

(注1) 溶解性パラメーター：溶解性パラメーター(S P値, solubility parameter)は、被分子の分子間相互作用の尺度を表す。本発明において、SP値は下記式(1)を用いて計算した値である。

$$SP = SP_1 \times fw_1 + SP_2 \times fw_2 + \dots + SP_n \times fw_n \quad (1)$$
 上式記載式(1)において、 SP_1, SP_2, \dots, SP_n は各モノマーのSP値 fw_1, fw_2, \dots, fw_n を各モノマー総量に対する重量分率を表わす。重合性モノマーのSP値は、J. Paint Technology, vol. 42, 176 (197



【0015】式(2)

(R_1 はH、又はアルキル基を表し、 R_2 は、 $-(CH_2)_n-$ 、又は、又は $-(CO)O-(CH_2)_n-$ 、又は $-O-(CO)-(CH_2)_n-$ のいずれかを表し、 $n=3\sim10$ 、 $k=0\sim4$ 、 $m=1\sim10$ の整数を表す)

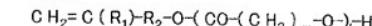
水酸基含有アクリル系モノマー(b)としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートが挙げられ、ラクトン類を付加することによって式(1)又は式(2)で示されるボリラクトン変性水酸基含有ラジカル共重合性モノマー(b-1)を得ることができる。例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとカプロラクトンとの付加生成物として、ブラクセルFA-3、及びブラクセルFM-3(以上、ダイセル株式会社製、商品名)等が挙げられる。これらは単独もしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

0)にまとめられている。また、上記文献に記載されていないモノマーに関しては製造メーカーのカタログ値を使用することができる。このアミノ基含有エポキシ樹脂(A)は、アミノ基含有アクリル樹脂(B)とともにカチオン電着塗料中に配合することによって耐候性、防食性に優れる塗膜を形成することができる。

【0011】アミノ基含有アクリル樹脂(B)：本発明で使用されるアミノ基含有アクリル系樹脂(B)は、水酸基含有モノマー(b)にラクトン類を付加してなる式(1)又は式(2)で示されるボリラクトン変性水酸基含有ラジカル共重合性モノマー(b-1)と、グリシジル(メタ)アクリレート(b-2)を必须成分とし、さらにその他のラジカル共重合性モノマー(b-3)をラジカル共重合反応して共重合体樹脂を得た後、さらにアミノ基含有化合物(b-4)を付加して製造される。

【0012】

【化5】

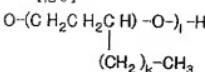


【0013】式(1)

(R_1 はH、又はアルキル基を表し、 R_2 は、 $-(CH_2)_n-$ 、又は、又は $-(CO)O-(CH_2)_n-$ 、又は $-O-(CO)-(CH_2)_n-$ のいずれかを表し、 $n=3\sim10$ 、 $m=4\sim8$ 、 $n=1\sim10$ の整数を表す)

【0014】

【化6】



【0016】ボリラクトン変性水酸基含有ラジカル共重合性モノマー(b-1)の含有量は、樹脂(B)を構成するモノマー成分の総合計量を基準とし5～40重量%、好ましくは10～35重量%がよい。ボリラクトン変性水酸基含有ラジカル共重合性モノマー(b-1)の含有量が40重量%を越えると、樹脂(B)が軟質化し、電着塗膜の防食性が悪くなる。逆に5重量%未満では該樹脂(B)とアミノ基含有エポキシ樹脂(A)との相溶性が悪くなり、塗料安定性が悪くなり、また仕上り性(塗膜外観)も悪くなる。また水溶化のためにグリシジル(メタ)アクリレート(b-2)に活性水素含有アミン化合物を付加、又は開環共重合させて、末端に活性水素含有アミン化合物を付加することでも、グリシジル(メタ)アクリレート(b-2)の含有量は、樹脂(B)を構成するモノマー成分の総合計量を基準とし2～30重量%、好ましくは5～25重量%がよい。グリシジル(メタ)アクリレート(b-2)の含有量が30重量%を越えると、樹脂(B)を配合したカチオン電着塗膜の耐候性が悪くなる。また2重量%未満では樹脂

(B) の分散性が悪くなる。

【0017】その他のラジカル共重合モノマー(b-3)には、上記と同様の水酸基含有アクリル系モノマー(b)が使用でき、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等。アミノ基含有アクリル系モノマーも用いることができる。例えば、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等が使用される。他に、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブロピル(メタ)アクリレート、イソブロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシン(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシン(メタ)アクリレート、ステレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等が挙げられる。これ等の(6-3)のモノマーは、樹脂(B)を構成するモノマー成分の総合計を基準として30~93重量部を使用するが、30重量部以下では耐食性、耐候性が悪くなり、90重量部以上ではアミノ基含有樹脂との相溶性、分散性が悪くなる。

【0018】ラジカル共重合反応に用いる有機溶剤としては、例えばトルエン、キシリソ等のような芳香族系炭化水素溶剤；メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のようなケトン系溶剤；n-ブタノール、エチルセルソルブ、ブチセルソルブ、メトキシプロパノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルのようなアルコール系溶剤等を使用することができる。これらの有機溶剤は1種類、もしくは複数を組み合わせた混合物のいずれのものでも使用することができる。ラジカル共重合反応は、一般的にはチップ等の不活性ガスの存在下で約50°C~約300°C好ましくは約60°C~250°Cに保持された上記有機溶剤中に上記モノマー成分を約1時間~約24時間、好ましくは約2時間~約10時間ラジカル共重合反応を行うことができる。

【0019】分散性付与のために付加するアミノ基含有化合物(b-4)としては、1級モノー及びポリアミン、2級モノーポリアミン又は1、2級混合ポリアミン、ケチミン化された1級アミノ基を有する2級モノー及びポリアミン、ケチミン化された1級アミノ基を有するヒドロキシ化合物が挙げられ、具体的には、ジエチルアミン、ジエチノールアミン、ジエチレントリアミンのケチミン化物などを用いるのが好ましい。

【0020】アミノ基含有アクリル樹脂(B)は、数平均分子量は、1,000~50,000の範囲内、好ま

しくは2,000~20,000の範囲内の数平均分子量がよい。数平均分子量が1,000未満であるとエマルションの安定性が損なわれ、また数平均分子量が50,000を越えると塗膜表面の平滑性が損なわれるのと共に好ましくない。アミノ基含有アクリル樹脂(B)のアミン価は10~125mgKOH/gの範囲、水酸基価が10~300mgKOH/g、溶解性バラメータ δ_A (注1)は、9、5~11、5の範囲であるものが適している。アミン価が125mgKOH/gを越えると、樹脂(B)の親水性が高くなり電着塗膜の耐候性、防食性等の性能が劣る。また、10mgKOH/gを下回ると、該樹脂(B)によるエマルションの分散性が著しく悪化する。水酸基価が300mgKOH/gを越えると、樹脂(B)の親水性が高くなり、電着塗膜の耐食性が悪くなり、逆に10mgKOH/g未満では該樹脂(B)による分散性の低下と、架橋密度の低下による塗膜性能の劣化を引き起こす。溶解性バラメータ δ_A が9、5以下ではアミノ基含有エポキシ樹脂との相溶性が悪くなり、11、5以上では耐候性が悪くなる。本発明においては、アミノ基含有エポキシ樹脂(A)とアミノ基含有エポキシ樹脂(B)のSP値の差は0~7であることが好ましい。SP値の差が0、7を越えると長期間での塗料安定性が劣ったり、両樹脂を含有する塗膜が層分離したことによって、密着性や耐湿性の低下が見られる。

【0021】ブロック化ボリイソシアネート硬化剤(C)：ブロック化ボリイソシアネート硬化剤(C)は、ボリイソシアネート化合物とイソシアネートブロック剤とのほぼ化学理論量での付加反応生成物である。ここで使用されるボリイソシアネート化合物としては、従来からあるものが使用でき、例えば、トリレジンイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(通常「MDI」と呼ばれる)、クルドMDI、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソホロジンジイソシアネートなどの芳香族、脂肪族又は脂環族のボリイソシアネート化合物；これらのボリイソシアネート化合物の環化重合体、イソシアネートビケレット体；これらのイソシアネート化合物の過剰量にエチレングリコール、ブロビレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ヒマシ油などの低分子活性水素含有化合物を反応させて得られる末端イソシアネート含有化合物などを挙げることができる。これらはそれぞれ単独では又は2種以上組合せて使用することができる。

【0022】一方、前記イソシアネートブロック剤は、ボリイソシアネート化合物のイソシアネート基に付加してブロックするものであり、そして付加によって生成す

るブロックポリイソシアネート化合物は常温において安定であるが、塗膜の焼付け温度（通常約100～200℃）に加熱した際、ブロック剤が解離して遊離のイソシアネート基を再生しうるものであることが望ましい。このような要件を満たすブロック剤としては、例えば、ε-カーボラクタム、ε-ブチロラクタムなどのラクタム系化合物；メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサンオキシムなどのオキシム系化合物；フェノール、バラーブチルフェノール、クレゾールなどのフェノール系化合物；n-ブタノール、2-エチルヘキサノールなどの脂肪族アルコール類；フェニルカルビノール、メチルフェニルカルビノールなどの芳香族アルキルアルコール類；エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテルアルコール系化合物等を挙げることができる。これらのブロック剤の他に、互いに反応性の異なる2個の水酸基を有する分子量7.6～15.0のジオール、及び分子量1.06～5.00のカルボキシル基含有ジオールをブロック剤として用いたブロックポリイソシアネート架橋剤（II）を用いることができる。

【0023】上記、ジオールは、反応性の異なる2個の水酸基、例えば、1級水酸基と2級水酸基、1級水酸基と3級水酸基、2級水酸基と3級水酸基との組み合わせの2個の水酸基を有し、且つ7.6～15.0の分子量を有するものであり、例えば、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブantanジオール、1,2-ブantanジオール、3-メチル-1,2-ブantanジオール、1,2-ベンタンジオール、1,4-ベンタンジオール、3-メチル-4,3-ベンタンジオール、3-メチル-4,5-ベンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ベンタンジオール、1,5-ヘキサンジオール、1,4-ヘキサンジオールなどの反応性の異なる2個の水酸基を有するジオール類を挙げができる。なかでもプロピレングリコールがブロック化ポリイソシアネートの反応性、加熱減量の低減、塗料の貯蔵安定性などの観点から好適である。これらのジオールは、通常、反応性の高いほうの水酸基からイソシアネート基と反応しイソシアネート基をブロッカ化する。上記のカルボキシル基含有ジオールには、分子量1.06～5.00のカルボキシル基含有ジオールが含まれ、分子中にカルボキシル基を有することによって、低温解離性が向上し低温での硬化性を向上させることができ、特に、硬化触媒として、有機酸化合物を使用した場合に低温での硬化性を大きく向上させることができる。カルボキシル基含有ジオールとしては、例えば、2,2-ジメチロールブロビオン酸、2,2-ジメチロールブタノン酸、ジメチロール吉草酸、グリセリン酸等を挙げることができる。

【0024】カチオン電着塗料におけるカチオン性樹脂組成物は、アミノ基含有エポキシ樹脂（A）、アミノ基含有アクリル樹脂（B）、ブロック化ポリイソシアネー

ト硬化剤（C）を含有し、上記、樹脂（A）、樹脂（B）、硬化剤（C）の合計固形分を基準にして、樹脂（A）を5～80重量%、樹脂（B）が5～80重量%、硬化剤（C）を1.0～4.0重量%含有することが好ましい。上記カチオン性樹脂組成物の中和分散は、アミノ基含有エポキシ樹脂（A）、アミノ基含有アクリル樹脂（B）、及びブロック化ポリイソシアネート硬化剤（C）を配合後、十分に混ぜ合わせて溶解ワニスを作成し、それを、酢酸、乙酸、乳酸、ブロビオン酸、クエン酸、リンゴ酸、スルファン酸などから選ばれる中和剤の1種または併用したものにより水分散し、カチオン電着塗料用マルションが得ることができます。アミノ基含有エポキシ樹脂（A）が5重量%以下では防食性が低下し、8.0重量%を越えると耐候性が低下する。アミノ基含有アクリル樹脂（B）が5重量%未満では耐候性が低下し、また8.0重量%を越えると防食性が低下する。ブロック化ポリイソシアネート硬化剤（C）が1.0重量%未満であると硬化性が低下し、4.0重量%を越えると塗料の貯蔵安定性の低下を招く。また、中和剤として酢酸及び／又は甘油を用いると、仕上がり性、つきまり性、低温硬化性、塗料の安定性などが優れるので好ましい。

【0025】カチオン性樹脂組成物は、防錆剤としてビスマス化合物を添加することが好ましく、ビスマス化合物としては特に規定しないが、酸化ビスマス、水酸化ビスマス、塩基性炭酸ビスマス、硝酸ビスマス、ケイ酸ビスマスなどが挙げられる。これらの中でも水酸化ビスマスが好ましい。他に2種以上の有機酸と上記ビスマス化合物を反応させることによって製造され、該有機酸の少なくとも1種は脂肪族ヒドロキシカルボン酸を用いてなる（オキシ）有機酸ビスマス塗を使用することができる。該（オキシ）有機酸ビスマス塗の製造に用いられる脂肪族カルボン酸としては、例えばグリコール酸、グリセリン酸、乳酸、ジメチロールブロビオン酸、ジメチロール醋酸、ジメチロール吉草酸、酒石酸、リンゴ酸、ヒドロキシマロン酸、ヒドロキシコハク酸、トリヒドロキシコハク酸、メチルマロン酸、安息香酸、クエン酸などが挙げられる。カチオン電着塗料におけるビスマス化合物の含有量は、厳密に規定されるものではなく、塗料に要求される性能等に応じて広範囲にわたって変えることができ、通常、カチオン電着塗料組成物中のアミノ基含有エポキシ樹脂（A）、アミノ基含有アクリル樹脂（B）、ブロック化ポリイソシアネート硬化剤（C）などカチオン性樹脂組成物の固形分合計1.00重量部に対してビスマス化合物の含有量が0.01～1.0重量部、好ましくは0.05～5重量部の範囲内となるようにするのが好適である。

【0026】カチオン電着塗料組成物は、上記した以外に硬化触媒として錫化合物を含有することができる。該錫化合物としては、例えば、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイドなどの有機錫化合物；ジブチル錫

ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ベンゾエート、ジブチル錫ベンゾエート、ジオクチル錫ジベンゾエート、ジブチル錫ジベンゾエートなどのジアルキル錫の脂肪族または芳香族カルボン酸塩等を挙げることができ、このうち低温硬化性の点からジアルキル錫芳香族カルボン酸塩などが好適である。上記、錫化合物の含有量は、厳密に規定されるものではなく、カチオン電着塗料組成物に要求される性能等に応じて広範囲にわたって変えることができ、通常、カチオン電着塗料組成物中のカチオン性樹脂組成物固形分100重量%に対して、錫含有量が0.1~8.0重量%、好ましくは0.5~5.0重量部の範囲内にるのが好適である。本発明のカチオン性樹脂組成物は、さらに必要に応じて、着色顔料、体质顔料、有機溶剤、顔料分散剤、表面調整剤などを配合することができる。

【0027】上記、カチオン性樹脂組成物からなるカチオン電着塗料は、カチオン電着塗装によって所望の基材表面に塗装することができる。電着塗装は、一般には、固形分濃度が約5.0~40重量%となるように脱イオン水などで希釈し、さらにpHを5.5~9.0の範囲内に調整したカチオン電着塗料組成物を、通常、浴温15~35°Cに調整し、負荷電圧1000~4000Vの条件下で行うことができる。該組成物を用いて形成し得るカチオン電着塗膜の膜厚は、特に制限されるものではないが、一般的には、硬化塗膜に基づいて1.0~4.0μmの範囲内が好ましい。また、塗膜の焼き付け温度は、被塗物表面で一般に120~200°Cの範囲、好ましくは140~180°C温度が適しており、焼き付け時間は5~60分、好ましくは1.0~3.0分程度、被塗物表面が保持されることが好ましい。また本発明のカチオン性樹脂組成物は、カチオン電着塗装以外に、溶剤型塗料として静電塗装、ロール塗装等により鋼板の防食プライマーとして使用できる。またプロック化イソシアネート硬化剤の代わりに2液型常乾塗料又は接着剤としての使用も可能である。

【0028】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。本発明はこれによって限定されるものではない。尚、「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」を示す。

アミノ基含有エポキシ樹脂の製造

製造例1

エピコート828EL（ジャパンエポキシレジン社製、商品名、エポキシ樹脂エポキシ当量1900分子量3800）1143g、ビスフェノールA 457g、ジメチルベンジルアミン0.2gを加え、130°Cでエポキシ当量8.00になるまで反応させた。ブチルセロソルブ100gで希釈した。次にジエタノールアミン160g、ジエレントリアミンのケチミン化物6.5gを加え、アミン価6.0mgKOH/g、固形分8.0%のアミノ基含有エポキシ樹脂（A-1）を得た。

で4時間反応させ、ブチルセロソルブ355gを加え、アミン価6.2mgKOH/g、固形分約8.0%のアミノ基含有エポキシ樹脂（A-1）を得た。

【0029】

製造例2 変性用アクリル樹脂（a₁）の製造
使用するすべての重合性不飽和モノマー及び有機溶剤は、使用する前に、窒素ガスを1時間通すことにより、脱気（脱酸素）を行った。温度計、サーモスタッフ、攪拌器、還流冷却器及び滴下装置を備えた反応容器に溶剤としてプロピレンジコールモノメチルエーテル30gを仕込み、窒素ガスを通しながら115°Cに加热し、この中に重合性不飽和モノマーとして、ステレン10g、メチルメタクリレート20g、n-ブチルメタクリレート36g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート30g、アクリル酸4g、ラジカル重合開始剤として2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）7gの混合物を3時間かけて滴下した。その後、115°Cで1時間放置してから、さらに2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）0.5部、プロピレンジコールモノメチルエーテル5gを1時間かけて滴下し、115°Cで1時間放置して固形分約7.5%の変性用アクリル樹脂（a₁）を得た。得られた変性用アクリル樹脂（a₁）は、数平均分子量約3000を有していた。

【0030】製造例3

エピコート828EL（ジャパンエポキシレジン社製、商品名、エポキシ樹脂エポキシ当量1900分子量3800）1018g、ビスフェノールA 382g、ジメチルベンジルアミン0.2gを加え、130°Cでエポキシ当量7.00になるまで反応させ、ブチルセロソルブ100gで希釈した。次に、製造例2で得た変性用アクリル樹脂（a₁）280g、ジエタノールアミン153g、ジエチレントリアミンのケチミン化物6.5gを加え、120°Cで4時間反応させ、ブチルセロソルブ288gを加え、アミン価6.0mgKOH/g、固形分8.0%のアミノ基含有エポキシ樹脂（A-2）を得た。表1に配合内容を示す。

【0031】

【表1】

表1

	製造例1	製造例3
アミノ基含有エポキシ樹脂 (A-1)	(A-1)	(A-2)
エピコート828EL	1143	1018
ビスフェノールA	457	382
ジメチルベンジルアミン	0.2	0.2
ブチルセロソルブ	100	100
変性アクリル樹脂 (a ₁)	0	280
ジエタノールアミン	160	153
ジエチレントリアミンのケチミン化物	6.5	6.5
ブチルセロソルブ	355	288
固形分(%)	80	80
アミン価 mgKOH/g	6.18	5.87
1滴水試験箇面 mgKOH/g	93.7	89.4

【0032】アミノ基含有アクリル樹脂の製造

製造例4 (実施例用)

使用するすべての重合性不飽和モノマー及び有機溶剤は、使用する前に、窒素ガスを1時間通送することにより、脱気(脱酸素)を行った。温度計、サーモスター、搅拌器、還流冷却器及び滴下装置を備えた反応容器に溶剤としてブチルセロソルブ10部、メチルイソブチルケトン20部、を仕込み、窒素ガスを通送しながら115°Cに加熱した。この中に重合性不飽和モノマーとして、ステレン10部、メチルメタクリレート40部、n-ブチルメタクリレート10部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート5部、FM-6 (ダイセル化学工業社製、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルメタクリレート、数平均分子量814) 20部、グリジルメタクリレート15部、ラジカル重合開始剤として2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) 5部の混合物を3時間かけて滴下した。その後、115°Cで1時間放置してから、さらに2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニ

*ニトリル) 0.5部、メチルイソブチルケトン5部を1時間かけて滴下し、115°Cで1時間放置してアクリル共重合体溶液を得た。得られたアクリル共重合体は、数平均分子量約4000を有していた。ついで、アクリル共重合体溶液を115°Cに保持し、この中にジエタノールアミン10.8部を加え120°Cに加熱昇温し、同温度に5時間保持した後、冷却して形因分約7.5%のアミノ基含有アクリル樹脂No.1を得た。

【0033】製造例5、6 (実施例用)

表2に示す配合組成で、製造例4と同様な操作を行いアミノ基含有アクリル樹脂No.2~3を得た。

【0034】製造例7、8 (比較例用)
表2に示す配合組成で、製造例4と同様な操作を行いアミノ基含有アクリル樹脂No.4~5を得た。

【0035】

【表2】

表2

	製造例4 No. 1	製造例5 No. 2	製造例6 No. 3	製造例7 No. 4	製造例8 No. 5
アミノ基含有アクリル樹脂					
ブチルセロソルブ	10	10	10	10	10
メチルイソブチルケトン	20	20	20	20	20
ステレン	10	10	20	20	10
メチルメタクリレート	40	36	40	45	40
n-ブチルメタクリレート	10	10	10	10	15
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	5	5	0	10	0
FM-6 (注2)	20				
FM-3 (注3)		30			
FA-5 (注4)			10		
FA-1 (注5)					20
グリジルメタクリレート	15	9	20	15	15
2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)	5	7	3	5	5
2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
メチルイソブチルケトン	5	5	5	5	5
ジエチルアミン	10.8	5	14.5	10.8	10.8
ジエチレントリアミンのケチニ化物		4			
計	151.3	151.5	153	151.3	151.3
固形分	76.1	75.4	74.7	75.1	75.1
アミン価 mgKOH/g	50.8	38.1	67.8	50.8	50.8
1級水酸基価 mgKOH/g	132.7	96.8	142.7	139.6	144.5

【0036】(注2) FM-6 (ダイセル化学工業社製、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルメタクリレート、数平均分子量814)

(注3) FM-3 (ダイセル化学工業社製、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルメタクリレート、数平均分子量472)

(注4) FA-5 (ダイセル化学工業社製、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート、数平均分子量686)

(注5) FA-1 (ダイセル化学工業社製、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート、数平均分子量2300)

【0037】製造例9 ブロック化ポリイソシアネート硬化剤(脂環族系)の製造例

イソホロジンイソシアネート22.2g、メチルイソブチルケトン4.4gに50°Cでメチルエチルケトオキシム17.4gをゆっくり滴下し、固形分90%のブロック化ポリイソシアネート硬化剤No.1を得た。

【0038】製造例10 ブロック化ポリイソシアネート硬化剤(芳香族系)の製造例

M-2000 (三井化学社製、商品名、クルドMD1) 270g、メチルイソブチルケトン60gを加え70°Cに昇温した。ジエチレングリコールモノエチルエーテル273gをゆっくり加えた後、90°Cに昇温した。この

温度を保ちながら経時でサンプリングし、赤外吸収スペクトル測定にて未反応のイソシアネートの吸収がなくなったことを確認することにより、固形分90%のブロック化ポリイソシアネート硬化剤No.2を得た。

【0039】製造例1-1 エマルションN
○.1の製造例

製造例1-1で得た80%のアミン含有エポキシ樹脂(A-1)を3.7.5部(固形分30部)、及び製造例4で得た75%のアミン含有アクリル樹脂No.1を5

3.3部(固形分40部)、90%のブロック化ポリイソシアネート硬化剤No.1(イソホロジンイソシアネ*

*-トのメチルエチルケトオキシムブロック化物)を3.3.3部(固形分30部)、10%ギ酸8.2部を配合して均一に攪拌した後、脱イオン水16.3.4部を強く攪拌しながら約1.5分かけて滴下し、固形分34%のカチオン電着塗料用のエマルションNo.1を得た。

【0040】製造例1-2~1-6 エマルションN
○.2~6の製造例

表3のような配合にて、エマルションNo.2~6を得た。

【0041】

【表3】

表3 エマルションの配合内容

	エマルション	製造例11		製造例12		製造例13		製造例14		製造例15		製造例16	
		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12
固形(A)	80% アミン付加工エポキシ樹脂A-1	37.5 (30)		25.0 (20)		37.5 (30)		50 (40)		37.5 (30)			
	80% アミン付加工エポキシ樹脂A-2			37.5 (30)		50 (40)				37.5 (30)			
固形(B)	75% アミン付加工アクリル樹脂No.1	53.3 (40)											
	75% アミン付加工アクリル樹脂No.2		53.3 (40)		40 (30)								
固形(B)	75% アミン付加工アクリル樹脂No.3			66.7 (50)									
	75% アミン付加工アクリル樹脂No.4							53.3 (40)					
硬化剤(C)	75% アミン付加工アクリル樹脂No.5									53.3 (40)			
	90% 硬化剤No.1	33.3 (30)		16.7 (15)									
	90% 硬化剤No.2		33.3 (30)	16.7 (15)									
	脱イオン水	161.7	151.7	160.7	162.4	161.6	161.6	161.6	161.6	161.6	161.6	161.6	161.6
34% エマルション		294 (100)											
固形(A)と固形(B)のSP値の差		0.3	0.2	0.5	0.2	1	0.6						

【0042】

製造例1-7 風乾分散ペーストの製造例
6.0%の第4級アミノニウム塩型エポキシ樹脂5.8.3部(固形分3.5部)、チタン白1.4.5部、カーボンブラック0.4部、体質顔料7.0部、水酸化ビスマス2.0部、脱イオン水2.24部を加え、固形分5.5.0重量%の顔料分散ペーストを得た。

【0043】実施例及び比較例

実施例1 カチオン電着塗料用のエマルションNo.1の製造例

3.4%のカチオン電着塗料用のエマルションNo.1 2.9.4部(固形分100部)に、5.5%の顔料分散ペースト4.9.8部(固形分27.4部)、及び脱イオン水2.9.3.2部を加え、固形分20%のカチオン電着塗料No.1を得た。

【0044】実施例2~4、及び比較例1~2

表4のように配合し、カチオン電着塗料No.2~N

o.6を得た。そのカチオン電着塗料を用いて、以下の試験条件に従い試験に供した結果を表4に示す。

【0045】試験板の作成

上記、実施例及び比較例で得た各カチオン電着塗料中に、バルボンド#3020(日本バーカライジング社製、商品名、リン酸亜鉛処理剤)で化成処理した、0.8×15.0×7.0mmの冷延グレード鋼板、及び亜鉛メッキ40鋼板を用いて電着塗装を行った。焼き付け温度一時間は17.0℃~2.0分間として電気熱風乾燥機を用い、得られた試験板を用いて、以下の条件により試験を行った。

その結果を表4に示す。なお防食性(注7)において、亜鉛メッキ鋼板を用いた防食性が低下しているのは、塗膜の層分離により塗膜間に応力が発生し、フレーク(シジット)が発生し易くなったものと思われる。

【0046】

【表4】

表4 カチオン電着塗料の塗料配合、及び試験結果

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	
カチオン電着塗料		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	
塗料配合	エマルジョンA.1	294						
	エマルジョンA.2		294					
	エマルジョンA.3			294				
	エマルジョンA.4				294			
	エマルジョンA.5					294		
	エマルジョンA.6						294	
	塗料ペースト	49.8	49.8	49.8	49.8	49.8	49.8	
	脱イオニ水	2932	2932	2932	2932	2932	2932	
試験結果	20% 滲出液	637	637	637	637	637	637	
	剖面(A)と剖面(B)のSP値の差	0.3	0.2	0.5	0.2	1.0	0.8	
	耐候性(注6)	91	92	93	92	89	85	保持率(%)
	防食性(注7)	26	25	27	26	3.8	3.5	範囲(mm)
	UF適性(注8)	○	○	○	○	×	△	回復率
	付着性(注9)	○	○	○	○	×	△	ゴム自残率
	塗料安定性1(注10)	○	○	○	○	×	△	遮光性(%)
	塗料安定性2(注11)	○	○	○	○	×	×	仕上がり性

【0047】(注6) 耐候性：サンシャインウェザーメーターにて200時間促進耐候性試験を行い、試験板(冷延鋼板の化成処理を使用)の光沢をJIS K-54007.6(1990)の60°グロスに従って光沢保持率を調べた。

(注7) 防食性：焼き付け温度170°C~20分間で得られた各電着塗装板(亜鉛メッキ鋼板の化成処理を使用)に、素地に達するように電着塗膜にナイフでクロスカット傷を入れ、これをJISZ-2371に準じて840時間耐塩水噴霧試験を行い、ナイフ傷からの錆、フクレ幅(片側)の長さを評価した。

(注8) UF適性：ラボ実験用のUF膜 NTU-212(日東電工社製、商品名、UF平膜)を用いて、カチオン電着塗料中にりん酸亜鉛化成処理液を5000ppmを添加し、図1のような装置を用いて塗料を循環させた後、カチオン電着塗料を循環を閉塞させてUF膜にシェアをかけ、閉塞後の滤液の回復率(透過量)の試験を行った図1の1は塗料循環用のモーターであり、2はUF膜を入れる容器である。3はカチオン電着浴であり、ここから4により塗料が供給され、1で塗料が循環される。1で循環された塗料は2に送られUF膜を通じて3液と塗料に分別される。分別された塗料は5でカチオン電着浴に戻され、6で3液の量を測定する。

○は、回復率が85%以上

△は、75~85%

×は、75%未満

(注9) 付着性：各々のカチオン電着塗料を電着塗装し、焼き付け硬化して試験板(亜鉛メッキ鋼板の化成処理を使用)とした。そのち50°Cブリスター・ボックス

内に240時間放置し、2mm角のゴパン目にてカットを入れセロハン接着テープにて剥離試験を行った

○は、問題なし

△は、残存率が95~99%／100

×は、残存率が94個以下／100

(注10) 塗料安定性1：上記UF適性試験後の塗料の残さ量を測定した

○は、1.0ml/L以下

△は、1.0~2.0mg/L

×は、2.0mg/Lを越えるもの。

(注11) 塗料安定性2：上記UF適性試験後、該カチオン電着塗料を用いて電着塗装を行い仕上がり性を評価した

○は、問題なく良好

△は、肌荒れ、ツヤビケがみられる

×は、肌荒れ、ツヤビケがひどい。

【0048】

【発明の効果】本発明のカチオン性樹脂組成物であるアミノ基含有エポキシ樹脂(A)、及びアミノ基含有アクリル樹脂(B)、及びブロック化ポリソシアネート硬化剤(C)を、固形分の総合計量に対して、樹脂(A)を5~8重量%、樹脂(B)を5~8重量%、硬化剤(C)を1.0~4.0重量%の割合で含有し、さらにアミノ基含有エポキシ樹脂(A)とアミノ基含有アクリル樹脂(B)の溶解性パラメーターの差が0~1.7の範囲であることによって耐候性と防食性が良好な塗膜が得られ、密着性や耐湿性、さらには長期間の塗料安定性に優れるカチオン電着塗料組成物を得ることができる。樹脂(B)を構成するモノマーの種類と配合割合を特定す

ることによって、樹脂（B）を含有するエマルションが多くの水酸基を有するため、塗料として鋼板の界面に析出した場合、付着活性点として防食性向上に寄与する。さらに樹脂（B）を構成するモノマーの種類と配合割合を特定することによって、皮（基体樹脂）／芯（硬化剤）成分からなるエマルションにおいて、皮のより表層にアミン付加アクリル樹脂（B）、皮の内部にアミン付加工ボキシ樹脂（A）が形成して耐候性向上に寄与する。また溶解性パラメーターの差が0～0.7の範囲であることによって、長期間のシェアが塗料にかかる場合でも、エマルション粒子が破壊することなく塗料安定

性が良好である。

【図面の簡単な説明】

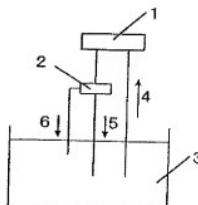
【図1】ラボU/F適性試験装置のモデル図である。

【符号の説明】

1. 塗料循環用のモーター
2. UF膜を入れる容器
3. カチオン電着浴
4. カチオン塗料の吸入
5. カチオン塗料の供給
6. 濾液（透過量を測定）

10

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 西口 滌朗

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

Fターム(参考) 4J038 DG161 DG162 DG191 DG192

DG301 DG302 DG321 DG322

GA07 GA09 HA216 HA296

HA336 HA456 KA05 NA03

NA05 NA12 NA25 NA26 PA04

(72)発明者 神門 孝司

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2002-317123
(43) Date of publication of application : 31.10.2002

(51)Int.Cl.
C08L101/06
C08A18/80
C08K 5/00
C08L 61/28
C09D161/28
C09D175/00
C09D201/08

(21)Application number : 2001-120982 (71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC
(22)Date of filing : 19.04.2001 (72)Inventor : MIKAWA MASAZUMI
KOMAZAKI SHIGERU
KOSAKA NORIO

(54) CURABLE COMPOSITION AND COATING FINISHING METHOD

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable composition excellent in storage stability, giving a cured product excellent in acid resistance and permitting a high content of nonvolatile coating components when used as a coating, and a coating finishing method using the curable composition.

SOLUTION: The curable composition comprises as essential ingredients, a resin (A) bearing in one molecule at least two, on average, of ester groups having a specific structure, a compound (B) bearing in one molecule at least two, on average, of a hydroxy group and/or a blocked hydroxyl group, and a melamine resin and/or a blocked isocyanate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(1)特許出願公開番号

特開2002-317123

(P2002-317123A)

(43)公開日 平成14年10月31日(2002.10.31)

(51) Int. Cl.*	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 L	101/06	C 0 8 L	101/06
C 0 8 G	18/80	C 0 8 G	18/80
C 0 8 K	5/00	C 0 8 K	5/00
C 0 8 L	61/28	C 0 8 L	61/28
C 0 9 D	161/28	C 0 9 D	161/28
審査請求	未請求	請求項の数3	OL
			(全19頁)
			最終頁に統べ

(21) 出願番号 特願2001-120982(P2001-120982)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区板下2丁目25番59号

(22) 出願日 平成13年4月19日(2001.4.19)

(22)出願日 平成13年4月19日(2001.4.19)

(72) 免明者 澄川 正澄

大阪府泉大津市三田町2-3-21-3

(74)代理人 199988764

卷四十一

19. *Journal of the American Mathematical Society*

最終頁に續く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物および塗装仕上げ方法

(57) 『西約』

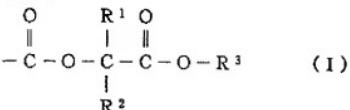
【課題】 保存安定性及び硬化物は耐酸性に優れ、さらに塗料として用いた場合、塗装不揮発分を高くすることが可能な硬化性組成物、及び該硬化性組成物を用いた塗装仕上げ方法を提供すること。

【解決手段】 特定構造を有するエスチル基を一分子中に少なくとも平均して2個有する樹脂（A）、水酸基及び／又はプロックされた水酸基を一分子中に平均して少なくとも2個有する化合物（B）、及びメラミン樹脂及び／又はプロックイソシアネートを必須の成分として含有することを特徴とする硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表わされるエステル基を一分子中に少なくとも平均して2個有する樹脂(A)、水酸基及び/又はブロックされた水酸基と一分子中に平均して少なくとも2個有する化合物(B)、及びメラミン樹脂及び/又はブロックイソシアネートを必須の成分として含有することを特徴とする硬化性組成物。

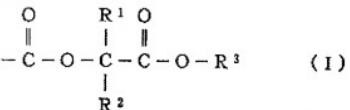
【化1】



【ただし、式中のR¹及びR³は、それぞれ、水素原子又はアルキル基を表すものとし、R³は、アルキル基又はアリール基を表すものとする。】

【請求項2】 下記一般式(1)で表わされるエステル基と水酸基及び/又はブロックされた水酸基とを一分子中に平均して少なくともそれぞれ1個有する樹脂(C)と、メラミン樹脂及び/又はブロックイソシアネートを必須の成分として含有することを特徴とする硬化性組成物。

【化2】



【ただし、式中のR¹及びR³は、それぞれ、水素原子又はアルキル基を表すものとし、R³は、アルキル基又はアリール基を表すものとする。】

【請求項3】 基材上にベースコートを形成せしめた後、このベースコート上に、請求項1又は2に記載の硬化性組成物からなるトップコートを形成せしめることを特徴とする、塗装仕上げ方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規にして有用なる硬化性組成物および塗装仕上げ方法に関する。さらに詳細には、高度な耐候性が要求される自動車上塗り塗料用、PCM塗料用、その他一般塗料、接着材用、インク用、繊維・紙の含浸剤用、シーリング剤表面処理剤用などの用途。さらには、成型品などとして応用が可能な、保存安定性や耐酸性に優れる、硬化性組成物とそれを用いた塗装仕上げ方法に関する。

【従来の技術】 近年、自動車の車体や金属塗装などの塗料分野を中心に、曝露下での劣化、とりわけ、酸性雨に

よって外観の低下が認められるという、いわゆる塗装外観の劣化の問題が生じている。

【0002】 この問題に対して、従来から用いられているアクリル樹脂をメラミン樹脂で硬化せしめた形の塗膜では、こうした要求性能を満足させることができなくなっている。

【0003】 こうした状況下で、ポリオール型樹脂とイソシアネート・プレポリマーとの組み合わせやカルボキシル基含有樹脂とエポキシ基含有樹脂との組み合わせによる硬化系などの各種の酸性雨対策塗料が開発検討されている。

【0004】 しかしながら、これらの塗料は経時的な増粘が著しく、一液型の塗料としては使用し難いものである。

【0005】 一方、塗装ラインからは、多量の有機溶剤が大気中に放出され、大気汚染の原因として問題視されている。この排出溶剤は、燃焼処理により無害化できるが、燃焼処理により発生する大量の二酸化炭素は、地球の温暖化を加速させるものであり、塗料溶剤の削減が待たれることもある。

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、保存安定性及び硬化物は耐酸性に優れ、また塗料として用いた場合に塗装不揮発分を高くすることが可能な硬化性組成物、及び該硬化性組成物を用いた塗装仕上げ方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者は主として、上述した如き本発明の目的に沿って、観察、検討を重ねた結果、特定のエステル基を有する樹脂と水酸基及び/又はブロックされた水酸基を有する化合物、及び、メラミン樹脂及び/又はブロックイソシアネートを、

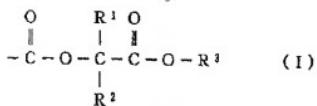
【0007】 あるいは、特定のエステル基と水酸基及び/又はブロックされた水酸基とを有する樹脂とメラミン樹脂及び/又はブロックイソシアネートを、

【0008】 必須の成分として含有する硬化性組成物が、保存安定性に優れ、さらに、硬化物は耐酸性に優れ、また、塗料として用いた場合、塗装不揮発分も高くできることを見いだして、本発明を完成するに到った。

【0009】 すなはち、本発明は、下記一般式(1)で表わされるエステル基を一分子中に少なくとも平均して2個有する樹脂(A)、水酸基及び/又はブロックされた水酸基と一分子中に平均して少なくとも2個有する化合物(B)、及びメラミン樹脂及び/又はブロックイソシアネートを必須の成分として含有することを特徴とする硬化性組成物を提供するものである。

【化3】

3



【0010】[ただし、式中のR¹及びR²は、それぞれ水素原子又はアルキル基を表すものとし、R³は、アルキル基又はアリール基を表すものとする。]

【0011】また本発明は、上記一般式(I)で示されるエステル基と水酸基及び/又はブロックされた水酸基などを一分子中に平均して少なくともそれぞれ1個有する樹脂(C)とメラミン樹脂及び/又はブロックイソシアネートを必須の成分として含有することを特徴とする硬化性組成物、さらにはかかる硬化性組成物を用いた塗装仕上げ方法を提供するものである。

【0012】なお、本発明の範囲において、アルキル基とは、直鎖状、分岐状または環状アルキル基の総称であり、それらが、アルコキシル基、アリール基、アリールオキシ基、アルカノイルオキシ基ないしはハロゲン元素などに代表される置換基で置換されたものをも含むものである。

【0013】また、本発明の範囲において、アリール基とは、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、トリアジル基、フルフィル基またはテニル基などに代表される芳香族基の総称であり、それらが、アルキル基、アルコキシル基、アリール基、アリールオキシ基、アルカノイルオキシ基ないしはハロゲン元素などに代表される置換基で部分的に置換されたものをも含むものである。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。まず、前述の一般式(I)で示されるエステル基を一分子中に少なくとも平均して2個有する樹脂(A)について説明する。

【0015】かかる樹脂(A)として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、アクリル系重合体、ビニルエステル系重合体または芳香族ビニル系重合体の如き、各種のビニル系重合体、あるいはポリエステル系樹脂、アルキド系樹脂、またはポリウレタン系樹脂などのような各種の高分子化合物である。

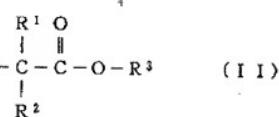
【0016】これらのうちで特に望ましいものとしては、アクリル系重合体などのような、いわゆるビニル系重合体などが挙げられる。

【0017】以下、ビニル系重合体の合成法について述べる。

【0018】かかる樹脂(A)のビニル系重合体を調製するには、公知慣用の種々の方法を利用することができるが、それらのうちでも特に代表的なものを例示するにとどめれば、

【0019】(i) 一般式

(化4)



【0020】[ただし、式中のR¹およびR³は、それぞれ水素原子またはアルキル基を表すものとし、R²は、アルキル基またはアリール基を表すものとする。]で示される化合物とハログン化カルボニル基含有ビニル系重合体を反応させる方法、

【0021】(ii) 一般式(II)で示される化合物とイソシアネート基含有ビニル系重合体を反応させる方法、

【0022】(iii) 一般式(I)で示されるエステル基を有するビニル系単量体(a-1)を单独重合、または、それと共に可能他の単量体(a-2)とを共重合せしめる方法、などの種々の方法を利用することができます。

【0023】これらのうちでも、(iii)の方法によるのが特に簡便であるので、好ましい。

【0024】かかる(iii)の方法で重合体(A)を調製する際に使用される単量体(a-1)として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、

【0025】(メタ)アクリル酸、2-カルボキシエチル(メタ)アクリレートの如き、不飽和カルボン酸類：イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノ-n-ブチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノ-n-ブチル、フルマル酸モノメチル、フルマル酸モノ-n-ブチルの如き、各種のモノエステル類(ハーフ-エステル類)；アジビン酸モノビニルまたはコハク酸モノビニルの如き、各種の不飽和ジカルボン酸のモノビニルエステル類、

【0026】グリコール酸メチル、グリコール酸エチル、グリコール酸n-ブチル、グリコール酸ヘキシル、グリコール酸オクタデシル、グリコール酸フェニル、グリコール酸トリル、グリコール酸メトキシフェニル、グリコール酸2-メトキシエチル、エチルカルビトールのグリコール酸エステル、ブチルカルビトールのグリコール酸エステル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2

40 -ヒドロキシ2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ2-メチルブタン酸メチルの如き、各種のヒドロキシエステル類とが、エステル結合した形の各種の不飽和エステル類；

【0027】クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸またはフルマル酸の如き、各種の不飽和ジカルボン酸類と、

【0028】前記した各種のヒドロキシエステル類とが、エステル結合した形の各種の不飽和モノエステル類あるいは不飽和ジエステル類；

【0029】さらに、前記した各種の不飽和基を有する50 カルボン酸類を、ε-カーボラクトン、γ-ブチロラ

トン、 δ -バレロラクトン、 γ -バレロラクトン、 α -カブロラクトン等で代表されるような各種のラクトン類で変性した形の単量体類と。

【0030】前記した各種のヒドロキシエステル類とが、エステル結合した形の各種の不飽和エステル類などである。

【0031】前記共重合可能なビニル系単量体(a-2)として特に代表的なものを例示するにとどめれば、

【0032】メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブロピル(メタ)アクリレート、イソブロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートまたはラウリル(メタ)アクリレートの如き、C₁~C₂₂なる炭素数のアルキルアルコールと、各種の(メタ)アクリル酸のアルキルエステル類；

【0033】ベンジル(メタ)アクリレートまたはフェネチル(メタ)アクリレートの如き各種のアラルキル(メタ)アクリレート類；シクロヘキシル(メタ)アクリレートまたはイソブニル(メタ)アクリレートの如き、各種のシクロアルキル(メタ)アクリレート類；メトキシエチル(メタ)アクリレートまたはメトキシブチル(メタ)アクリレートの如き、各種のアルコキシリカルキル(メタ)アクリレート類；

【0034】(メタ)アクリル酸、2-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸またはフマル酸の如き、各種の不飽和カルボン酸類；イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノ-n-ブチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノ-n-ブチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノ-n-ブチルの如き、各種のモノエステル類(ハーフ-エステル類)；アジピン酸モノビニルまたはコハク酸モノビニルの如き、各種の飽和カルボン酸のモノビニルエステル類；

【0035】前記した各種の不飽和基を有するカルボン酸類のカルボキシル基を、 ϵ -カブロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カブロラクトン等で代表されるような各種のラクトン類で変性した形のカルボキシル基を有する単量体類；

【0036】無水マレイン酸または無水イタコン酸の如き、各種の不飽和ポリカルボン酸の無水物類；無水アクリル酸または無水メタクリル酸の如き、各種の不飽和モノカルボン酸の無水物類；あるいはアクリル酸またはメタクリル酸の如き、各種の不飽和カルボン酸と、酢酸、プロピオン酸または安息香酸などのようないくつかの飽和カルボン酸との混合酸無水物などの如き、カルボン酸無水基を有するビニル系単量体類；トリメチルシリル(メタ)アクリレート、ジメチル- γ -ブチルシリル(メタ)

タ)アクリレート、1-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシテトラヒドロフランの如き、ブロックされたカルボキシル基を含有するビニル系単量体類；

【0037】マイレン酸、フマル酸、イタコン酸の如き、各種の不飽和ジカルボン酸と、一価アルコール類とのジエステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビパリン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、または安息香酸ビニル、「ペオバ」(オランダ国シエル社製のビニルエステル類)の如き、各種のカルボン酸ビニルエステル類；クロトン酸メチルもしくはクロトン酸エチルの如き、各種のクロトン酸のアルキルエステル類；(メタ)アクリロニトリルまたはクロノノトリルの如き、各種のシアノ基含有ビニル系単量体類；

【0038】2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-(2-(メタ)アクリロイルオキシ)エチルモルホリン、ビニルビリジン、N-ビニルカルバゾール、N-(2-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリルアミド、N-(2-ジエチルアミノ)エチル(メタ)アクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノ)エチルクロトン酸アミド、N-(2-ジエチルアミノ)エチルクロトン酸アミド、2-ジメチルアミノエチルビニルエーテル、2-ジエチルアミノエチルビニルエーテルの如き、アミノ基含有ビニル系単量体類；

【0039】グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート、3、4-エボキシシクロヘキシルエチル(メタ)アクリレート、ビニルシクロヘキセンオキシド、グリシジルビニルエーテル、メチルグリシジルビニルエーテルまたはアリルグリシジルエーテルの如き、エボキシ基を有するビニル系単量体類；2、3-カーボネートブロピル(メタ)アクリレート、2-メチル-2、3-カーボネートブロピル(メタ)アクリレート、3、4-カーボネートブチル(メタ)アクリレートの如き、5員環の種々のシクロカーボネート基含有ビニル系単量体類；5-(N-(メタ)アクリロイルカルバモイルオキシメチル)-5-エチル-1、3-ジオキサン-2-オノン、5-(N-(2-(メタ)アクリロイルオキシ)エチルカルバモイルオキシメチル)-5-エチル-1、3-ジオキサン-2-オノンの如き6員環の種々のシクロカーボネート基含有ビニル系単量体類；

【0040】N-(メタ)アクリロイルカルバミン酸メチル、N-(2-(メタ)アクリロイルオキシ)エチルカルバミン酸エチルの如きカーバーメート基を有するビニル系単量体類；

【0041】アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート、アセトアセトキシブロピル(メタ)アクリレート、N-(2-アセトアセトキシエチル)(メタ)アクリルアミド、アセト酢酸ビニルの如き、アセトアセチル

50 基含有エチレン性不飽和単量体類；

【0042】「ピスコート F 8、F FM、3 F もしくは3 FM」〔大阪有機化学(株)製の含フッ素(メタ)アクリル系单量体〕、バーブルオロシクロヘキシルフマレートまたはN-1iso-プロピルバーフルオロオクタンスルホニアミドエチル(メタ)アクリレートの如き、各種の(ペー)フルオロアルキル基含有の不饱和結合含有单量体類；フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンまたはヘキサフルオロプロビレンの如き、各種のフルオロオレフィン類；塩化ビニルまたは塩化ビニリデンの如き、各種のケロハルオレフィン類；

【0043】エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテンまたは1-ヘキセンの如き、各種の α -オレフィン類；ステレン、 α -メチルステレン、 p -tert-ブチルスルチレン、 α -メチルスルチレン、 p -メチルスチレンの如き、各種の芳香族ビニル单量体類；

【0044】 p -スチレンスルホニアミド、 N -メチル- p -スチレンスルホニアミドの如き、各種のスルホン酸アミド基含有单量体；スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチル- p -ブансルホン酸の如き、スルホン酸基含有单量体またはそれらの有機アミン塩類；

【0045】ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、トリメトキシリルエチルビニルエーテル、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランまたは3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジクロロシランの如き、各種加水分解性リアル基含有ビニル系单量体類；

【0046】エチルビニルエーテル、 n -ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルまたは n -ヘキルビニルエーテルの如き、各種のアルキルビニルエーテル類；シクロベンチルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテルまたはメチルシリコヘキシリビニルエーテルの如き、各種のシクロアルキルビニルエーテル類；

【0047】アクロレンまたはメチルビニルケトンの如き、各種のカルボニル基含有单量体類；

【0048】「ブレンマー PME」〔日本油脂(株)製の商品名〕の如き、各種の含ポリエーテル含有单量体類；メタクリル酸メトキシメトキシカルボニルメチルエステル、アクリル酸アセチルアミノメトキシカルボニルメチルエステル；

【0049】モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、ポリエチレングリコールの重合度が1~6なるモノ(2-(メタ)アクリロイルオキシポリエチレングリコール)アシッドホスフェート、ポリプロピレングリコールの重合度が1~6なるモノ(2-(メタ)アクリロイルオキシポリプロピレン

リコール)アシッドホスフェート、あるいは炭素数1~12なるアルキル基、または、ベンジル基で更にエステル化された、モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシアルキル)のアシッドホスフェート類や2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートの如き、 α 、 β -エチレン不饱和カルボン酸の各種のヒドロキシアルキルエステル類と、焼成またはそのエステル類との縮合反応によって得られる焼成エステル結合含有单量体類などの有機酸エステル基含有单量体類などである。

【0050】なお、当該樹脂(A)の作業性、そして耐酸性の如き塗膜性能などの観点から、单量体の種類および使用量を、適宜、決定すればよい。

【0051】以上に掲げられたような種々の单量体を用いて、当該ビニル系共重合体を調製するには、溶液重合法、非水分散重合法、エマルジョン重合法、光重合法または塊状重合法などの公知慣用の種々の重合法を適用する事が出来る。

【0052】それらのうちでも特に、公知慣用の有機溶剤類の存在下に、公知慣用の重合開始剤や分子量調整剤などを用いるという形の溶液重合法によるのが最も簡便である。

【0053】それらの重合開始剤のうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、2, 2'-アソビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルパラロニトリル)または2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)の如き、各種のアゾ化合物類；

【0054】あるいはtert-ブチルバーオキシビペレート、tert-ブチルバーオキシベンゾエート、tert-ブチルバーオキシ-2-エチルヘキサンオエート、ベンゾイルバーオキサイド、ラウロイルバーオキサイドまたはアセチルバーオキサイドなどをはじめ

【0055】さらには、ジ-tert-ブチルバーオキサイド、ジクミルバーオキサイド、tert-ブチルハイドロバーオキサイド、クメンハイドロバーオキサイド、メチルエチルケトンバーオキサイドまたはジイソブロピルバーオキシカーボネートの如き、各種の過酸化物類などである。

【0056】また、溶渡ラジカル重合法を適用する際に使用することが出来る有機溶剤としては、公知慣用の種々の有機溶剤のうちのいずれをも使用することが出来るし、しかもそれらは、単独使用でも2種類以上の併用でもよいことは勿論である。

【0057】それらのうちでも特に代表的なものの例を示すにとどめれば、ホワイト・スピリットまたはミネラル・スピリットの如き、それ自体が種々の炭化水素からなる混合物などをはじめ。

【0058】さらには、ヘキサン、ヘブタン、オクタノン、シクロヘキサン、シクロベンタンまたはシクロオク

タンの如き、各種の脂肪族系ないしは脂環式系の炭化水素類などであるし、

【0059】さらには赤、トルエン、キシレン、エチルベンゼンもしくは「ハウス〔HAWS〕」〔オランダ国シェル社製の高芳香族炭化水素系混合溶剤〕の如き、各種の芳香族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸n-ブロビル、酢酸イソブロビル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテートまたはエチレングリコールモノエチルエーテラセテート、エチレングリコールモノブチルエーテラセテートもしくはブロビレングリコールモノメチルエーテルアセテートの如き各種のエステル類；

【0060】メタノール、エタノール、1-ブロバノール、イソブロビルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコールまたはtert-アミルアルコール

【0061】またはエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブロビルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ブロビレングリコールモノメチルエーテル、ブロビレングリコールモノブチルエーテル、ブロビレングリコールモノブロビルエーテル、ブロビレングリコールモノtert-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルもしくはジエチレングリコールモノブチルエーテルの如き、各種のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトンまたはシクロヘキサンの如き、各種のケトン類；

【0062】あるいはジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソブロビルエーテルまたはジ-ブチルエーテルの如き、各種のエーテル類；クロロホルム、メチレンクロライド、四塩化炭素、トリクロロエタンまたはテトラクロロエタンの如き、各種の塩素化炭化水素類；あるいは赤、n-メチルビロドリン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセタミドまたはエチレンカーボネートなどである。

【0063】かくして得られるビニル系共重合体(A)の重量平均分子量は、特に規定するものではないが、作業性などの点から500～100,000なる範囲内が、好ましくは1,000～20,000なる範囲内が適切である。さらに、高不揮発分の塗料組成物を調製するにあたっては、重量平均分子量1,000～7,000範囲内が好ましい。

【0064】次いで、水酸基および/またはブロッカされた水酸基を一分子中に少なくとも平均して2個有する化合物(B)について説明する。

【0065】かかる化合物(B)として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、

【0066】エチレングリコール、ブロビレングリコ-

ル、ブタンジオール、ヘキサンジオール、ネオベンチルグリコール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、トリメチルベンタジオール、ブチルエチルベンタジオール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ベンタエリスリトールなどの水酸基含有低分子化合物；

【0067】また、これらの化合物1種単独もしくは2種以上がエーテル結合した形のポリエーテル化合物、たとえば、ジエチレングリコール、ジブロビレングリコール、トリエチレングリコール、「ハイブロックスRT-400」、「ハイブロックスTM-400」〔いずれも大日本インキ化学工業(株)製〕などが挙げられる。

【0068】これらの他に、アクリル系重合体、ビニルエステル系重合体または芳香族ビニル系重合体の如き、各種のビニル系重合体、あるいはポリエステル系樹脂、アルキド系樹脂、またはポリウレタン系樹脂などのような各種の高分子化合物なども挙げられる。

【0069】これらのうちで特に望ましいものとしては、アクリル系重合体などのように、いわゆるビニル系重合体が挙げられる。

【0070】かかる化合物(B)のビニル系重合体は、水酸基含有ビニル系单量体(b-1)および/またはブロックされた水酸基含有ビニル系单量体(b-2)と、他の共重合可能な单量体(b-3)とを共重合せしめた形のものが使用される。

【0071】当該水酸基含有ビニル系单量体(b-1)として代表的なもののみを挙げるにとどめれば、

【0072】2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロビル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシエキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキサンジメタノールモノ(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシアリルキル(メタ)アクリレート類；6-ヒドロキシエチルビニルエーテルまたは4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの如き、各種の水酸基含有ビニルエーテル類；2-ヒドロキシエチルアリルエーテルの如き、各種の水酸基含有アリルエーテル類；ポリエチレングリコールなどで以て代表されるような各種のポリエーテルボリオールと(メタ)アクリル酸などで以て代表されるような各種の不飽和カルボン酸なら得られる部類の種々のポリオキシアルキレングリコールのモノエステル類；グリシジル(メタ)アクリレートなどで以て代表されるような各種のエポキシ基含有不饱和单量体と、酢酸などで以て代表されるような各種の酸類との種々の付加物；(メタ)アクリル酸などで以て代表されるような、各種の不饱和カルボン酸類と、「カージュラーE」(オランダ国シェル社製の商品名)などで以て代表されるような、 α -オ

40 含有アリルエーテル類；ポリエチレングリコールなどで以て代表されるような各種のポリエーテルボリオールと(メタ)アクリル酸などで以て代表されるような各種の不饱和カルボン酸なら得られる部類の種々のポリオキシアルキレングリコールのモノエステル類；グリシジル(メタ)アクリレートなどで以て代表されるような各種のエポキシ基含有不饱和单量体と、酢酸などで以て代表されるような各種の酸類との種々の付加物；(メタ)アクリル酸などで以て代表されるような、各種の不饱和カルボン酸類と、「カージュラーE」(オランダ国シェル社製の商品名)などで以て代表されるような、 α -オ

レフィンのエポキサイド以外の、各種のモノエポキシ化物との付加物等がある。

【0073】さらに、前掲したような、いわゆる水酸基含有ビニル系単量体類の水酸基を、 ϵ -バレロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カブロラクトン等で代表されるような各種のラクトン類で変性した形の、ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル類、特に代表的なものを例示するにとどめれば、「ブラクセル FM-1」

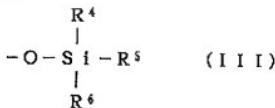
【ダイセル化学工業（株）製の、2-ヒドロキシエチルアクリレート1モルに ϵ -カブロラクトン1モルを付加した単量体】、「ブラクセル FM-1」、「ブラクセル FM-3」、「ブラクセル FM-5」【ダイセル化学工業（株）製の、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート1モルに ϵ -カブロラクトンをそれぞれ1モル、3モル、5モルを付加した単量体】及び「TONE M-100」【米国ユニオンカーバイド社製の、2-ヒドロキシエチルアクリレート1モルに ϵ -カブロラクトン2モルを付加した単量体】等があげられる。

【0074】なお、水酸基のラクトン変性については、予め得られた水酸基含有共重合体に前記した各種のラクトン類を付加せしめる方法というような公知の方法によつて調製することもできる。

【0075】次に、当該ブロックされた水酸基含有ビニル系単量体（b-2）について説明する。かかる単量体（b-2）は、下記一般式（I I I）、（I V）、（V）または（VI）などの構造を有する化合物で、これらはすべて、前記した各種の水酸基含有ビニル系単量体（b-1）の水酸基を、一般式（I I I）、（I V）、（V）または（VI）などの構造を有する化合物でブロックせしめた形のものであるが、ブロックの形態としては、これらに限定されるものではない。

【0076】

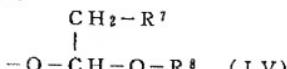
【化5】



【0077】【ただし、式中のR⁴、R⁵およびR⁶は、それぞれ、水素原子、ハログン原子、アルキル基またはアリール基を表すものとする。】

【0078】

【化6】

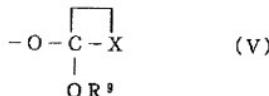


【0079】【ただし、式中のR⁷は、水素原子またはアルキル基を表すものとし、また、式中のR⁸は、アル

キル基を表すものとする。】

【0080】

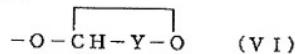
【化7】



【0081】【ただし、式中のR⁹は、アルキル基を表すものとし、また、式中のXは、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリール基、アリールオキシ基およびアルカノイルオキシ基よりなる群から選ばれる、少なくとも1種の原子団で置換されていても置換されていないでもよい、炭素原子数が3以上のアルケン基を表すものとする。】

【0082】

【化8】



【0083】【ただし、式中のYは、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリール基、アリールオキシ基およびアルカノイルオキシ基よりなる群から選ばれる、少なくとも1種の原子団で置換されていても置換されていないでもよい、炭素原子数が2以上のアルケン基を表すものとする。】

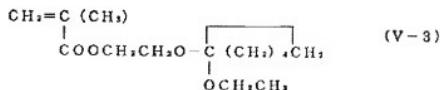
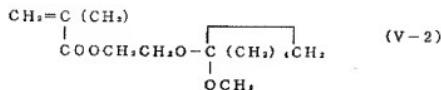
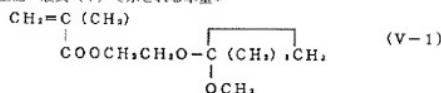
【0084】そして、上記一般式（I I I）で示される単量体類として特に代表的なものの例示するにとどめれば、

【0085】トリメチルシリコキシエチル（メタ）アクリレート、トリメチルシリコキシプロピル（メタ）アクリレート、トリメチルシリコキシピチル（メタ）アクリレート、トリエチルシリコキシエチル（メタ）アクリレート、トリブチルシリコキシプロピル（メタ）アクリレート、トリフェニルシリコキシエチル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルオキシボリジメチルシリコキシエチル（メタ）アクリレート、ジメチルエトキシシリコキシエチル（メタ）アクリレート、ジメチルクロロシリコキシエチル（メタ）アクリレート、トリメチルシリコキシピチルビニルエーテル、トリブチルシリコキシピチルビニルエーテル、トリメチルシリルオキシボリジメチルシリコキシピチルビニルエーテルなどで、水酸基をシリカル化で以てブロックせしめた形のものである。

【0086】次に、上記一般式（I V）で示される単量体類として特に代表的なものの例示するにとどめれば、1-メトキシエトキシエチル（メタ）アクリレート、1-エトキシエトキシエチル（メタ）アクリレート、1-ブロトキシエトキシエチル（メタ）アクリレート、1-(2-エチルヘキサノキシ)-エトキシエチル

(メタ) アクリレート、1-イソブチキシエトキシエチル (メタ) アクリレート、1-シクロヘキシリオキシエトキシエチル (メタ) アクリレートなどで、水酸基にアルキルビニルエーテル類を付加せしめた形のものである。

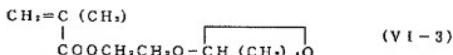
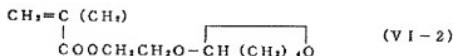
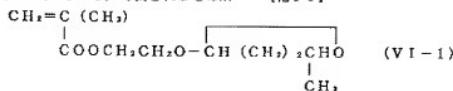
【0087】さらに、上記一般式 (V) で示される単量*



【0089】また、上記一般式 (V I) で示される単量*などがある。
体類として特に代表的なものを例示するにとどめれば、構造式 (V I - 1) ~ (V I - 3) で表されるもの※

【0090】

【化10】



【0091】そして、化合物 (B) を調製する際に使用される共重合可能なる其の他のビニル系単量体 (b-3) は、前掲したような樹脂 (A) を調製する際ににおいて使用される、ビニル系単量体 (a-2) として、すでに例示したような各種の単量体類が挙げられる。

【0092】そしてまた、重合方法、重合開始剤、重合溶剤についても、前掲したような樹脂 (A) を調製する際ににおいて使用される、重合方法、重合開始剤、重合溶剤として、すでに例示したような各種の重合方法、重合開始剤、重合溶剤が挙げられる。

【0093】かくして得られるビニル系共重合体 (B) の重量平均分子量は、特に規定するものではないが、作業性などの点から 500 ~ 1000, 000 なる範囲内が好ましくは 1, 000 ~ 20, 000 なる範囲内が

*体類として特に代表的なものを例示するにとどめれば、構造式 (V-1) ~ (V-3) で表されるものなどがある。

【0088】

【化9】

適切である。さらに、高不押発分の塗料組成物を調製するにあたっては、重量平均分子量 1, 000 ~ 7, 000 范囲内が好ましい。次いで、構造式 (I) で示されるエステル基と水酸基および/またはブロックされた水酸基とを一分子中に平均して少なくともそれぞれ 1 個有する樹脂 (C) について説明する。

【0094】かかる樹脂 (C) として代表的なものとしては、上述した樹脂 (A) としてすでに例示したのと同様な各種の高分子化合物などが挙げられるが、これらのうちで特に望ましいものは、アクリル系重合体などのような、いわゆるビニル系重合体である。

【0095】樹脂 (C) のビニル系重合体を調製するにあたっては、種々の方法が利用できるが、構造式 (I) で示されるエステル基を有するビニル系単量体 (c-1)

1) と水酸基含有ビニル系单量体 (c-2) よび／またはブロックされた水酸基含有ビニル系单量体 (c-3) を共重合せしめるか、または、それらに加え共重合可能な他の单量体 (c-4) を共重合せしめる方法によるのが特に簡便である。

【0096】かかる (c-1) よび (c-4) としては、前掲したような樹脂 (A) を調製する際ににおいて使用される (a-1) よび (a-2) としてすでに例示したような各種单量体などが使用できるし、(c-2) よび (c-3) の代表的なものとしても、前掲したような化合物 (B) を調製する際ににおいて使用される (b-1) よび (b-2) が使用できる。

【0097】そして亦、重合方法、重合開始剤、重合溶剤についても、前掲したような樹脂 (A) を調製する際ににおいて使用される、重合方法、重合開始剤、重合溶剤として、すでに例示したような各種の重合方法、重合開始剤、重合溶剤が挙げられる。

【0098】かくして得られるビニル系共重合体 (C) の重量平均分子量は、特に限定するものではないが、作業性などの点から 500～1000、000 なる範囲内が、好ましくは 1,000～2,000 なる範囲内が適切である。さらに、高不揮発分の塗料組成物を調製するにあたっては、重量平均分子量 1,000～7,000 範囲内が好ましい。

【0099】本発明におけるメラミン樹脂としては、各メーカーにより市販されている、高アルキル型、メチロール型、イミノ型、および、メチロール／イミノ型の各種メラミン樹脂が使用できるが、特に、高不揮発分の塗料組成物を調製するにあたっては、アルコキシモノメリックメラミンの使用が好ましく、硬化膜質の耐擦傷性に優れる硬化膜質が得られることから、1核体の割合が 50 重量%以上で、トリアジン環 1 個当たりの、メタノール、ホーブタノール、イソブタノール等でエーテル化されたメチロール基の数が平均 2、5 個以上で、平均縮合度が 3 以下、好ましくは 1、0～2、5 で、重量平均分子量が 3000 以下、好ましくは 3000～2500 である低分子量メラミン樹脂が好ましい。

【0100】これらの中のメラミン樹脂としては、例えば、「スーパーべッカミン L-164」、「スーパーべッカミン L-152-6-0」【いずれも大日本インキ化学工業（株）製】、「マイコート 506」、「マイコート 508」【いずれも三井サイテック（株）製】等のブチルエーテル化メラミン樹脂；「サイメル 303」、「サイメル 325」、「サイメル 327」、「サイメル 350」【いずれも三井サイテック（株）製】、「ニカラック M-S 15」【三和ケミカル（株）製】等のメチルエーテル化メラミン樹脂；「サイメル 266」、「サイメル 267」、「サイメル 272」、「サイメル 202」【いずれも三井サイテック（株）製】、「ニカラック M-XP 485」、「ニカラック M-XP 487」【いずれも

三和ケミカル（株）製】、「BEETLE BE 3020」、「BEETLE BE 3021」、「BEETLE BE 3751」【英國 BIPリミテッド社製】等のメチル・ブチル混合エーテル化メラミン樹脂等が挙げられる。

【0101】次に、ブロックイソシアネートとして特に代表的なもののみを例示するととどめれば、各種のポリイソシアネート化合物を、後掲する種々のブロック剤で以てブロック化せしめることによって得られる種々のブロックポリイソシアネート化合物や、イソシアネート基を環化二量化せしめることによって得られるような、種々のウレトロン構造を含む化合物のように、熱によって、イソシアネート基が再生するという部類の化合物などがある。

【0102】この際に用いられるポリイソシアネート化合物として特に代表的なもののみを例示するととどめれば、トリエンジソシアネート、ジフェニルムタン-4,4'-ジイソシアネートの如き、各種の芳香族イソシアネート類；メタキシリレンジイソシアネート、 α 、 α' 、 α'' -テトラメチルメターキシリレンジイソシアネートの如き、各種のアラカルキジイソシアネート類；

【0103】ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、1,3-ビスイソシアネートメチルシクロヘキサン、2-メチル-1,3-ジイソシアネートシクロヘキサン、2-メチル-1,5-ジイソシアネートシクロヘキサン、イソホロジンジイソシアネートの如き、各種の脂肪族ないしは脂環式ジイソシアネート類；

【0104】上記したような各種のポリイソシアネート類を、多価アルコール類と付加反応せしめて得られるような、イソシアネート基を有するブレボリマー類；上記したような各種のポリイソシアネート類を環化二量化せしめて得られるような、イソシアヌレート環を有するブレボリマー類；上記したような各種のポリイソシアネート類と、水を反応せしめて得られるような、ビウレット構造を有するポリイソシアネート類；

【0105】2-イソシアネートエチル（メタ）アクリレート、3-イソプロペニル- α 、 β -ジメチルベンジルイソシアネート、（メタ）アクリロイルイソシアネートの如き、各種のイソシアネート基を有するビニル单量体の単独重合体；此等のイソシアネート基含有ビニル单量体を、該單量体と共重合可能なる、それぞれ、（メタ）アクリル系、ビニルエステル系、ビニルエーテル系、芳香族ビニル系またはフルオロオレフィン系ビニル单量体類などと共重合せしめることによって得られるようなイソシアネート基含有アクリル系共重合体、ビニルエステル系共重合体またはフルオロオレフィン系共重合体のような、種々のビニル系共重合体類などがある。

【0106】そして、かかるポリイソシアネートのうちには、特に、耐候性などの面からは、脂肪族ないし

は脂環式ジイソシアネート化合物、それらの各ジイソシアネート化合物から誘導されるような、種々のブレボリマーあるいはイソシアネート基含有ビニル系重合体などの使用が特に望ましい。

【0107】次に、前記ポリイソシアネートからブロックイソシアネートを調製する際に使用される、ブロック剤として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、メタノール、エタノール、ベンジルアルコール、乳酸エチルの如き、各種のカルビノール基含有化合物類；フェノール、サリチル酸エチル、クレゾールの如き各種のフェノール性水酸基含有化合物類；ε-カーボラクタム、2-ビロドン、アセトアクリドの如き、各種のアマイド類；アセトオキシム、メチルエチルケトオキシムの如きオキシム類；アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトンの如き、各種の活性メチレン化合物類などがある。

【0108】本発明の硬化性組成物を構成する上述した必須成分の配合比率は、固形分比で、樹脂（A）および化合物（B）、又は樹脂（C）が6.0～9.5重量部、メランジ樹脂および/又はブロックイソシアネートが5～4.0重量部となる範囲内が適切である。

【0109】さらに、かかる組成物に含まれる、構造式（1）で示されるエステル基と水酸基および/またはブロックされた水酸基の比率は、好ましくは前者官能基/後者官能基=0.1～2.0なる範囲内が、さらに好ましくは0.2～1.0なる範囲内が適切であり、これらの官能基を有する樹脂（A）および化合物（B）の配合比率は、これに準じて決定することが好ましく、また、樹脂（C）を用いた組成物においても、この官能基比率に準ずること好ましい。

【0110】本発明の硬化性組成物には、硬化反応を制御するために、触媒を配合せしめることができます。しかもそれらは、単独でも2種類以上の併用でもよいことは勿論である。

【0111】それらのうちで特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、リチウム、ナトリウムもしくはカリウムの如き各種のアルカリ金属類からなる有機金属化合物、例えば、メチルリチウムもしくはブチルリチウムの如き各種のアルカリアルキル金属類；ナトリウムストキシド、ナトリウムフェノキシドもしくはカリウムエトキシドの如き各種のアルカリ金属のアルコキシド類；

【0112】ランタン、オキオウム、スマリウム、ユウロビウム、ガドリニウム、イットリビウムもしくはルテチウムの如き、ランタニド系金属類からなる有機金属化合物、例えは、スマリウムフェノキシド、イットリビウムブロキシドの如き、各種のランタニド系金属のアルコキシド類；スマリウムエチテート、イットリビウムブロピオネットの如き、ランタニド系金属のカルボキシレート類、ランタニド系金属のアセチルアセタートもしくはランタニド系金属と後掲する各種のアミン化合物

類とのアミン錯体類；

【0113】これらの他に、ジブチル錫ジメトキシド、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫アセテート、ジブチル錫オクテート、ジブチル錫ラウレートの如き、有機錫化合物類；

【0114】N-メチルモルフォリン、ピリジン、N,N'-ジメチルアミノピリジン（DMAP）、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7（DBU）、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5（DBN）、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタノン（DABCO）、トリアノーブチルアミンもしくはジメチルベンジルアミン、ブチルアミン、オクチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、1,4-ジエチルイミダゾール、3-アミノプロビルトリメトキシラン、3-アミノプロビルトリエトキシラン、3-(N-フェニル)アミノプロビルトリメトキシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロビルトリメトキシランまたは3(2-アミノエチル)アミノプロビルメチルジメトキシランの如き、各種のアミン化合物類；

【0115】テトラメチルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、トリメチル(2-ヒドロキシプロピル)アンモニウム塩、シクロヘキシルトリメチルアンモニウム塩、テトラキス(ヒドロキシメチル)アンモニウム塩、ジラウリルジメチルアンモニウム塩、トリブチルメチルアンモニウム塩、トリオクチルメチルアンモニウム塩トリラウリルメチルアンモニウム塩またはオートリップルオロメチルフェニルトリメチルアンモニウム塩の如き、各種4級アンモニウム塩類であって、

【0116】さらには、代表的な対アニオンとしての、それぞれ、アセテートおよびブロピオネットの如き各種のカルボキシレート、クロライド、プロマイド、またはハイドロオキサイドなどを有する、いわゆる4級アンモニウム塩類；

【0117】テトラメチルホスホニウム塩、テトラエチルホスホニウム塩、テトラブロピルホスホニウム塩；テトラブチルホスホニウム塩、トリメチル(2-ヒドロキシプロピル)ホスホニウム塩、トリフェニルホスホニウム塩またはベンジルホスホニウム塩類であって、

【0118】さらにはまた、代表的な対アニオンとしての、それぞれ、アセテートおよびブロピオネットの如き各種のカルボキシレート、クロライド、プロマイド、またはハイドロオキサイドなどを有するスルホニウム塩類；

【0119】さらには、磷酸、p-トルエンスルホン酸、ドシルベンゼンスルホン酸、硫酸、塗酸の如き、酸性化合物類；あるいは、これらの酸性化合物の各種アミン塩などである。

【0120】この発明において使用される上記の触媒

は、任意の量で用いることができるが、かかる樹脂組成物に含まれる構造式(1)で示されるエステル基に対し0.0001~1.0当量の範囲内、好ましくは0.01~0.1当量の範囲内、さらに好ましくは、0.01~0.05の範囲内が適切である。

【0121】また、本発明の硬化性組成物には、鱗片状金属粉および/または着色顔料を加え使用することもできる。

【0122】さらに、各種の樹脂類または溶剤類をはじめ、レオロジコントロール剤、レベリング剤、色別れ防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤または可塑剤などのような、公知慣用の各種の添加剤類なども必要に応じて配合せしめることは、勿論である。

【0123】前記した溶剤類は、すでに溶液ラジカル重合法を適用する際に使用することが出来る有機溶剤として示されたような溶剤類を、溶解度ならびに沸点などを考慮して、適宜、選択することが出来る。

【0124】かかるレオロジコントロール剤の種類としては、「ディスパロン6900」「[楠本化成(株)製の商品名]」の如きアマイドワックス、「BYK410」

【アメリカンピッグ・ケミー社製の商品名】の如き尿素系レオロジコントロール剤、「ディスパロン4200」「[楠本化成(株)製の商品名]」の如きポリエチレンワックスあるいは「セリロース・アセテート・ブチレート」「[アメリカンイーストマン・ケミカル・プロダクツ社製の商品名]」の如き、各種市販のレオロジコントロール剤をそのまま使用することができる。

【0125】さらに樹脂中または溶剤中にて、ヘキサメチレンジソシアネート、フェニルメタンジソシアネートの如きまたはポリソシアネートとアルキルアミン、フェニルエチルアミンの如き各種のアミノ化合物を反応させて得られる尿素系RC₂剤や、エマルジョン重合あるいは非分散重合にてエチレンゴリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレンゴリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレンゴリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレンゴリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオベンチルゴリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレートまたはテトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレートの如き、各種多官能モノマーと前述した各種のビニル系单量体と共重合せしめる方法や、粒子内部にてエボキシ基とカルボキシル基、水酸基とイソシアネート基、水酸基と酸無水物との反応等各種の官能基同士を反応させる方法より得られる内部架構型微粒子を使用することもできる。

【0126】その他、必要に応じてエボキシラン、アミノシランなどのシランカップリング剤や、メチルシリケート、エチルシリケートなどの加水分解性シリル基含

有化合物等を性能を低下させない範囲にて併用することが可能である。

【0127】上述した、本発明の硬化性組成物を構成する各種成分の配合において、その順序および手法は、公知慣用の方法がそのまま適用出来るものである。

【0128】かくして得られる、本発明の硬化性組成物は、特に、安定性と高濃度な耐酸性が要求される自動車上塗り塗料用、PCM塗料用、あるいは一般的な塗料用として、また、接着材用、インク用、繊維・紙の含浸剤用、シーリング剤ならびに表面処理剤などとして、さらには、成型品などとして、広範囲なる用途に利用することができる。

【0129】次に、本発明の硬化性組成物をトップコートに用いた塗装仕上げ方法について述べる。まず、本発明の塗装仕上げ方法を実施するにあたって用いられるベースコートに使用される下塗り塗料について述べる。当該下塗り塗料は、樹脂組成物と必要に応じて鱗片状金属粉および/または着色顔料を主成分とする塗料を総称するものであり、勿論、塗装粘度を調整するための、公知慣用の種々の有機溶剤を、あるいは塗料としての長期の貯蔵安定性を確保するための、公知慣用の種々の添加剤や有機溶剤などを始めとし、さらには、流動調整剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤または可塑剤などのような種々の添加剤類などを配合せしめることが出来る。

【0130】当該樹脂組成物として特に代表的なものみ例示するにとどめれば、アクリル樹脂、ポリエチル樹脂、アルキド樹脂、エボキシ樹脂、セルロース樹脂またはビニル樹脂などの主剤とアミノ樹脂またはポリイソシアネート化合物の如き硬化剤とからなる熱硬化性ないしは常温硬化性のものである。勿論、硬化剤を使用しない、熱可塑性樹脂組成物も使用できるが、長期の耐候性的観点からは、上掲された如き硬化性樹脂組成物の使用が望ましい。

【0131】また、かかる樹脂組成物は、従来の有機溶剤溶液型に加え、有機溶剤の排出量削減を目的として溶液型ハイソリッド系、非分散型樹脂系、水溶性ないしは分散性樹脂が使用可能である。これら中で、排出有機溶剤の削減という観点では、水溶性ないしは分散性樹脂の使用が望ましい。

【0132】そこで、水溶性ないしは分散性樹脂について詳しく述べる。該水溶性ないしは分散性樹脂としては、公知慣用の種々の水溶性樹脂あるいは分散性樹脂を使用する事が出来るが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、

【0133】樹脂中の酸基を有機酸基または無機酸基で中和して得られる、あるいは、樹脂中に含まれる塩基性基を有機酸または無機酸で中和して得られる水溶性ないしは分散性のポリエチル樹脂、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂またはポリエチルウレタン樹脂の中

和型樹脂。

【0134】各種の界面活性剤を乳化剤として用い、ビニル系单量体を、公知慣用の種々のラジカル開始剤の存在下で、乳化重合せしめるということによって得られるエマルジョン。

【0135】上述したような乳化重合に際して、界面活性剤を使用せずに、それ自体のうちに、界面活性剤部位を有するという特定のビニル系单量体を、ビニル系单量体の一部として使用して行われる乳化重合でもって得られる、ソーブフリーエマルジョン。

【0136】有機溶剤中で重合反応を行って得られた樹脂に、各種の界面活性剤を添加せしめ、溶媒を、有機溶剤から水に転相せしめた後に、乳化法（後乳化）でもって得られる、水分散性ポリエチル樹脂、ビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂またはポリエステルポリウレタン樹脂などの後乳化型水分散性樹脂。

【0137】上述したような後乳化法で、樹脂の側鎖や末端に、予め界面活性部位を導入せしめるということによって、自己乳化性を付与せられた後に、各種の乳化剤類を添加しないで、後乳化のみを行うということによって得られる、それぞれ、水分散性ポリエチル樹脂、ビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂またはポリエステルポリウレタン樹脂などの自己乳化型水分散性樹脂。

【0138】水分散安定用重合体の存在下に、ビニル系单量体類を分散重合せしめるということによって得られる形の水分散性ビニル系樹脂などである。

【0139】さらに、上述した水分散性樹脂の分散質が架橋した形の、いわゆる架橋粒子になっている水分散性樹脂も、エマルジョンも、共に、本発明の塗装仕上げ方法を実施するに際して使用することが出来るが、これらの各樹脂は、2種以上を併用しても差し支えないことは勿論である。

【0140】これらの中でも特に望ましい形のものとしては、調製方法の簡便さからも、エマルジョン樹脂、内部架構型エマルジョン樹脂、水分散性ポリウレタン樹脂、水分散性ポリエチルポリウレタン樹脂等が挙げられる。

【0141】上述したようなこれらの各樹脂を硬化型として使用する場合、これらの樹脂が水酸基を有する場合には、架橋剤としては、アミノ樹脂またはブロックイソシアネットを含む形のポリイソシアネット類などの使用が望ましく、これらの各樹脂がエポキシ基を有する場合には、架橋剤としてカルボキシル基含有樹脂またはポリカルボン酸類などの使用が望ましいし、これらの各樹脂がカルボキシル基を有する場合には、架橋剤としては、ポリエポキシ化合物またはエポキシ基含有樹脂の使用が望ましい。

【0142】その中でも、水性下塗り塗料としては、水酸基を有する水溶性樹脂あるいは水分散性樹脂とアミノ

樹脂との組み合わせが好ましく、この場合のアミノ樹脂として代表的なものを例示するととどめれば、「サイメル301」、「サイメル303」、「サイメル325」、「サイメル327」【いずれも三井サイテック（株）製】、「ニカラックMW-3」、「ニカラックMX43」【いずれも三和ケミカル（株）製】、「ユーパン120」【三井サイテック（株）製】、「ウォーターソールS-695」【大日本インキ化学工業（株）製】、「BEETLE BE3020」、「BEETLE BE3021」【英富 BIPリミテッド社製】などである。

【0143】また、レオロジーコントローラーとしては、無機系あるいは有機系の公知慣用のものが使用可能であるが、特に代表的なものの例示するととどめれば、水溶性セラロースエーテル、ヒドロキシエチルセルロース、メチセルロース、カルボキシルセルロース、ポリビニルアルコール、ビニルビロドン（共）重合体、（メタ）アクリル酸（共）重合体、（メタ）アクリラミド（共）重合体、ステレン-無水マレイン酸（共）重合体などである。

【0144】なお、本発明において使用できる鱗片状金属粉および/または着色顔料としては、各種のメタリック粉末、あるいは各種の有機ないしは無機の着色顔料があるが、これらのうちでも特に代表的なものの例示するととどめれば、アルミニウム粉末、錫粉末、雲母粉、二酸化チタン、酸化鉄、炭酸カルシウム、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、トルイジンレッド、ペリレン、キナクリドンはたはベンジンイエローなどである。

【0145】本発明の塗装仕上げ方法は、前記したような下塗り塗料と、上述した本発明の硬化性組成物を上塗り塗料として用い、次の方法で行われる。表面処理の施された、あるいは、必要に応じて、予め、プライマーやサーフェイサーなどの施された被塗物上に、まず、下塗り塗料を、所望の粘度に調整して、被塗物上に、乾燥膜厚が5～40マイクロメーター（μm）となるように塗装せしめる。

【0146】次いで、上塗り塗料を、所望の粘度に調整して、乾燥膜厚が5～60μm程度となるように塗装せしめる。

【0147】これらの、それぞれ下塗り塗料および上塗り塗料を塗装せしめる方法としては、刷毛、ロールコーラー、エアスプレーもしくはエアレススプレーまたは静電塗装などのような、通常の方法に従えよい。

【0148】なお、本発明の塗装仕上げ方法を実施するにあたって、上塗り塗料の塗装は、ベースコートが未硬化の状態にある間に塗装する2コート1ペーク方式でもよいし、硬化された状態で塗装する2コート2ペーク方式でもよい。

【0149】塗装後は、60～200℃なる温度で数秒間～60分間程度、乾燥することによって、硬化塗膜と為すことができる。

【0150】さらには、上記の2コート1ペイク方式で塗装せしめたのちに、さらに、オーバー・トップ・クリヤーを塗装せしめる形の3コート2ペイク方式で塗膜を形成せしめることも出来るし、下塗り、中塗り、上塗りの3層をウェット・オン・ウェットにて塗装後、所定の温度で焼き付ける3コート1ペイク方式で塗膜を形成せしめることも出来る。

【0151】かくして得られる、本発明の上塗り塗料及び塗装方法は、主として、鉄製品、ステンレススチール、アルミニウム、真鍮、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ポイカーボネット樹脂あるいはABS樹脂に適用されるものである。

【0152】

【実施例】次に、本発明を、参考例、実施例および比較例により、一層、具体的に説明することにする。以下において、部および%は、断りの無い限り、すべて重量基準であるものとする。

【0153】参考例1〔樹脂(A)の調製例〕

搅拌機、温度計、冷却器および窒素導入管を備えた反応容器に、キシレンの450部を加え、125℃にまで昇温して、此の温度に保持した。

【0154】次いで、ここへ、スチレンの75部、n-ブチルアクリレートの183部、2-エチルヘキシルアクリレートの60部、カルボメトキシメチルメタクリレート【マタクリル酸】とグリコール酸メチルがエステル結合した形の单量体】の182部と、tert-ブチルバーオキシー2-エチルヘキサノエートの20部、ジ-tert-ブチルバーオキサイド5部およびキシレンの50部とを、6時間に亘って滴下した。

【0155】滴下終了後も、5時間のあいだ反応を続行せしめることによって、不揮発分が50.0%、重量平均分子量が12000なるアクリル樹脂を得た。以下、これを樹脂(A-1)と略記する。

【0156】参考例2〔化合物(A)の調製例〕

搅拌機、温度計、冷却器および窒素導入管を備えた反応容器に、キシレンの550部を加え、130℃にまで昇温して、此の温度に保持した。次いで、ここへ、スチレンの80部、n-ブチルアクリレートの148部、2-エチルヘキシルアクリレートの52部、カルボメトキシメチルメタクリレート【マタクリル酸】とグリコール酸メチルがエステル結合した形の单量体】の120部と、tert-ブチルバーオキシー2-エチルヘキサノエートの20部、ジ-tert-ブチルバーオキサイド5部およびキシレンの50部とを、6時間に亘って滴下した。

【0157】滴下終了後も、5時間のあいだ反応を続行せしめることによって、不揮発分が40.0%なる樹脂

溶液を得たのち、減圧下にキシレンを留去せしめた。こうして不揮発分80.0%、重量平均分子量が5800なるアクリル樹脂を得た。以下、これを樹脂(A-2)と略記する。

【0158】参考例3〔化合物(B)の調製例〕

参考例1と同様な反応容器に、スチレンの75部、n-ブチルアクリレートの205部、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの140部、ε-カーボラクトンの70部、アクリル酸の10部と、tert-ブチルバーオキシー2-エチルヘキサノエートの20部、ジ-tert-ブチルバーオキサイド5部およびキシレンの50部とを、6時間に亘って滴下した。

【0159】滴下終了後も、5時間のあいだ反応を続行せしめることによって、不揮発分が50.0%、重量平均分子量が13000なるアクリル樹脂を得た。以下、これを樹脂(B-1)と略記する。

【0160】参考例4〔化合物(B)の調製例〕

参考例2と同様な反応容器に、スチレンの60部、n-ブチルアクリレートの164部、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの48部、ブラックセルFM-1【ダイセル化学工業(株)製】の120部、アクリル酸の8部と、tert-ブチルバーオキシー2-エチルヘキサノエートの20部、ジ-tert-ブチルバーオキサイド5部およびキシレンの50部とを、6時間に亘って滴下した。

【0161】滴下終了後も、5時間のあいだ反応を続行せしめることによって、不揮発分が40.0%なる樹脂溶液を得たのち、減圧下にキシレンを留去せしめた。こうして不揮発分80.0%、重量平均分子量が5400なるアクリル樹脂を得た。以下、これを樹脂(B-2)と略記する。

【0162】参考例5〔化合物(B)の調製例〕

参考例1と同様な反応容器に、スチレンの75部、n-ブチルアクリレートの140部、2-エチルヘキシルアクリレートの70部、トリメチルシリコキシエチルメタクリレートの215部と、tert-ブチルバーオキシー2-エチルヘキサノエートの20部、ジ-tert-ブチルバーオキサイド5部およびキシレンの50部とを、6時間に亘って滴下した。

【0163】滴下終了後も、5時間のあいだ反応を続行せしめることによって、不揮発分が50.0%、重量平均分子量が11000なるアクリル樹脂を得た。以下、これを樹脂(B-3)と略記する。

【0164】参考例6〔樹脂(C)の調製例〕

参考例1と同様な反応容器に、スチレンの75部、メチルメタクリレートの50部、n-ブチルアクリレートの113部、2-エチルヘキシルアクリレートの30部、ブラックセルFM-1【ダイセル化学工業(株)製】の141部、カルボメトキシメチルメタクリレート【マタクリル酸】とグリコール酸メチルがエステル結合した形の

单量体)の91部と、*tert*-ブチルバーオキシ-2-エチルヘキサノエートの20部、ジ-*tert*-ブチルバーオキサイド5部およびキシレンの50部とを、6時間に亘って滴下した。

【0165】滴下終了後も、5時間のあいだ反応を続行せしめることによって、不揮発分が50.0%、重量平均分子量が15000なるアクリル樹脂を得た。以下、これを化合物(C-1)と略記する。

【0166】参考例7〔樹脂(C)の調製例〕

参考例2と同様な反応容器に、スチレンの60部、メチルメタクリレートの40部、n-ブチルアクリレートの46部、2-エチルヘキシルアクリレートの11部、ブラックセルFM-1〔ダイセル化学工業(株)製〕の170部およびカルボメトキシメチルメタクリレート〔メタクリル酸とグリコール酸メチルとがエステル結合した形の单量体〕の73部と、*tert*-ブチルバーオキシ-2-エチルヘキサノエートの20部、ジ-*tert*-ブチルバーオキサイド5部およびキシレンの50部とを、6時間に亘って滴下した。

【0167】滴下終了後も、5時間のあいだ反応を続行せしめることによって、不揮発分が40.0%なる樹脂溶液を得たのち、減圧下にキシレンを留去せしめた。こうして不揮発分80.0%、重量平均分子量が5800なるアクリル樹脂を得た。以下、これを樹脂(C-2)と略記する。

【0168】参考例8〔樹脂(C)の調製例〕

参考例3と同様な反応容器に、スチレンの60部、メチルメタクリレートの40部、n-ブチルアクリレートの102部、ブラックセルFM-1〔ダイセル化学工業(株)製〕の152部、カルボメトキシメチルメタクリレート〔メタクリル酸とグリコール酸メチルとがエステル結合した形の单量体〕の43部、アクリル酸の3部と、*tert*-ブチルバーオキシ-2-エチルヘキサノエートの20部、ジ-*tert*-ブチルバーオキサイド5部およびキシレンの50部とを、6時間に亘って滴下した。

【0169】滴下終了後も、5時間のあいだ反応を続行せしめることによって、不揮発分が40.0%なる樹脂溶液を得たのち、減圧下にキシレンを留去せしめた。こうして不揮発分80.0%、重量平均分子量が6000なるアクリル樹脂を得た。以下、これを樹脂(C-3)と略記する。

【0170】参考例9〔カルボキシル基含有樹脂の調製例〕

参考例1と同様な反応容器に、スチレンの75部、メチルメタクリレートの153部、n-ブチルアクリレートの188部、アクリル酸の84部、*tert*-ブチルバーオキシ-2-エチルヘキサノエートの20部、ジ-*tert*-ブチルバーオキサイド5部および酢酸n-ブチルの50部とを、6時間に亘って滴下した。

【0171】滴下終了後も、5時間のあいだ反応を続行せしめることによって、不揮発分が50.0%、重量平均分子量が12000なるアクリル樹脂を得た。以下、これを樹脂(Ac-1)と略記する。

【0172】参考例10〔エポキシ基含有樹脂の調製例〕

参考例1と同様な反応容器に、スチレンの75部、メチルメタクリレートの108部、n-ブチルアクリレートの153部およびグリジルメタクリレートの164部と、*tert*-ブチルバーオキシ-2-エチルヘキサノエートの20部と、ジ-*tert*-ブチルバーオキサイド5部および酢酸n-ブチルの50部とを、6時間に亘って滴下した。

【0173】滴下終了後も、5時間のあいだ反応を続行せしめることによって、不揮発分が50.0%、重量平均分子量が12000なるアクリル樹脂を得た。以下、これを樹脂(Ac-2)と略記する。

【0174】参考例11〔水性ベース用エマルジョンの調製例〕

温度計、逆流冷却器、攪拌機、空素導入管および滴下ロートを備えたフラスコに、イオン交換水の117部と、イオン交換水の5部、ノルフレノールのエチレンオキサイド5モル付加物のサルフェートのアンモニウム塩の0.11部およびメタクリル酸メチルの0.11部の混合物を添加し、80℃に昇温した。同温度でM.P.(下記参照)の6部を添加して15分間搅拌し、次に過硫酸アンモニウムの0.075部とイオン交換水の2.5部の混合物を添加し、同温度で15分間搅拌した。次に、残りのM.P.とヒドロキシプロピルメタクリレートの5部からなる混合物と、過硫酸アンモニウムの0.25部とイオン交換水の10部からなる混合物を同温度で4時間かけて同時滴下した。同温度で1時間保持して、不揮発分40%のエマルジョンを得た。このエマルジョンの呼称を「Em-1」と略記する。

【0175】参考例12～13〔有機溶剤系下塗り塗料の調製〕

第1表(1)に示す配合組成割合に従って配合せしめた後、参考例12および13では下記の希釈用溶剤でもって、フォードカップNo.4による粘度が1.3秒となるように調整して、有機溶剤系下塗り塗料(下塗り1および2)を得た。

【0176】参考例14〔水性下塗り塗料の調製〕

第1表(2)に示す配合組成割合に従って配合せしめて、水性下塗り塗料(下塗り3)を得た。

【0177】

【表1】

「7160N」

東洋アルミニウム工業(株)製アルミニウムベースト

「アルベースト 7160N」不揮発分65%

「FW-200」

デグサ社製のカーボンブラック「FW-200」

「WXM-T60b」

東洋アルミニウム工業(株)製水性アルミニウムベースト

「アルベースト WXM-T60b」不揮発分58%

「TT-935」

ローム&ハスジャパン社製の増粘剤

「ブライマル TT-935」不揮発分30%

【0180】参考例12および13で用いた希釈溶剤組成

キシレン 15部

「ソルベツソ100」 15部

トルエン 40部

酢酸n-ブチル 10部

酢酸エチル 20部

20 【0181】
実施例1~9

参考例1~8を用いて、第2表(1)~(3)に示すような配合組成比に従って、本発明の塗料樹脂組成物を得た。

【0182】実施例1~9で得られた本発明の塗料樹脂組成物は、それぞれ、1-ブタノールを10部加入了後、キシレン/セロソルブアセテート=90/10の混合溶剤で粘度30秒(フォードカップ#4/20°C)に調整した。

【0183】比較例1~2

参考例9~10および下記表中に示すそれぞれの樹脂類を用いて、第2表(4)に示されるような配合組成比に従って、対照用の塗料樹脂組成物を得た。

【0184】比較例1~2で得られた対照用の塗料樹脂組成物は、キシレン/セロソルブアセテート=90/10の混合溶剤で粘度30秒(フォードカップ#4/20°C)に調整した。

【0185】

【表3】

第1表(1)		
項目	参考例12	参考例13
「A-322」(部)	38	
「VJ-212」(部)		127
「L-117-60」(部)	29	29
「7160N」(部)	20	20
塗料の母称	下述①	下述②

【0178】

【表2】

第1表(2)	
項目	参考例14
「Em-1」(部)	170
「S-695」(部)	26
「WXM-T60b」(部)	20
N-タリビンオクタノン(部)	12
アラルヒド(部)	45
TT-935(部)	11
ジメチカルボンニアミド(部)	1.4
(部)	
イソクタノン(部)	817
塗料の母称	下述③

【0179】第1表(1)~(2)の脚注

「A-322」

大日本インキ化学工業(株)製アクリル樹脂(溶液型)

「アクリディック A-322」不揮発分50%

「VJ-212」

大日本インキ化学工業(株)製アクリル樹脂(NAD型)

「アクリディック VJ-212」不揮発分55%

「L-117-60」

大日本インキ化学工業(株)製n-ブチル化メラミン樹脂

「スーパーベッカミン L-117-60」

不揮発分60%

「S-695」

大日本インキ化学工業(株)製水溶性メラミン樹脂

「ウォーターゾール S-695」不揮発分66%

30

「7160N」

東洋アルミニウム工業(株)製アルミニウムベースト

「アルベースト 7160N」不揮発分65%

「FW-200」

デグサ社製のカーボンブラック「FW-200」

「WXM-T60b」

東洋アルミニウム工業(株)製水性アルミニウムベースト

「アルベースト WXM-T60b」不揮発分58%

「TT-935」

ローム&ハスジャパン社製の増粘剤

「ブライマル TT-935」不揮発分30%

【0180】参考例12および13で用いた希釈溶剤組成

キシレン 15部

「ソルベツソ100」 15部

トルエン 40部

酢酸n-ブチル 10部

酢酸エチル 20部

20 【0181】
実施例1~9

参考例1~8を用いて、第2表(1)~(3)に示すような配合組成比に従って、本発明の塗料樹脂組成物を得た。

【0182】実施例1~9で得られた本発明の塗料樹脂組成物は、それぞれ、1-ブタノールを10部加入了後、キシレン/セロソルブアセテート=90/10の混合溶剤で粘度30秒(フォードカップ#4/20°C)に調整した。

【0183】比較例1~2

参考例9~10および下記表中に示すそれぞれの樹脂類を用いて、第2表(4)に示されるような配合組成比に従って、対照用の塗料樹脂組成物を得た。

【0184】比較例1~2で得られた対照用の塗料樹脂組成物は、キシレン/セロソルブアセテート=90/10の混合溶剤で粘度30秒(フォードカップ#4/20°C)に調整した。

【0185】

【表3】

第2表(1)			
項目	実施例1	実施例2	実施例3
樹脂(A-1) (g)	50		
樹脂(A-2) (g)		38	
化合物(B-1) (g)	120		
化合物(B-2) (g)		75	
化合物(B-3) (g)			70
TM-400 (g)			
樹脂(C-1) (g)			110
v (C-2) (g)			
w (C-3) (g)			
L-117-60J (g)	25		17
L-104J (g)		10	
DB-B80KJ (g)			
B7-887-60J (g)			
A-345 (g)			
樹脂(Ac-1) (g)			
w (Ac-2) (g)			
L(t,r-5235) (g)		1.0	
DBTDO<10% (g)	2.0	3.5	2.5
TOMAA-50J (g)			
下塗り塗料	下塗り1	下塗り1	下塗り2

【0186】

* * 【表4】

第2表(2)			
項目	実施例4	実施例5	実施例6
樹脂(A-1) (g)			
樹脂(A-2) (g)	69		
化合物(B-1) (g)			
化合物(B-2) (g)		44	
化合物(B-3) (g)			
TM-400 (g)	30		
樹脂(C-1) (g)			
v (C-2) (g)		63	
w (C-3) (g)			113
L-117-60J (g)			
L-104J (g)	15	15	10
DB-B80KJ (g)			
B7-887-60J (g) (g)			
A-345 (g)			
樹脂(Ac-1) (g)			
w (Ac-2) (g)			
L(t,r-5235) (g)	1.5	1.0	1.0
DBTDO<10% (g)	4.0	3.5	3.5
TOMAA-50J (g)			
下塗り塗料	下塗り2	下塗り3	下塗り3

【0187】

50 【表5】

第2表(3)			
項目	実施例7	実施例8	実施例9
樹脂(A-1) (部)			
樹脂(A-2) (部)			
化合物(B-1) (部)			
化合物(B-2) (部)			
化合物(B-3) (部)			
「TM-400」 (部)			
樹脂(C-1) (部)	170		
〃(C-2) (部)		170	
〃(C-3) (部)			170
「L-117-60」 (部)			
「L-104」 (部)			10
「DB-980K」 (部)	20		7
「B7-887-60」 (部)		25	
「A-345」 (部)			
樹脂(Ac-1) (部)			
〃(Ac-2) (部)			
「(1,7-522E)」 (部)			1.0
「DBTDOe10%」 (部)	2.0	4.0	3.6
「TOMAA-50」 (部)			
下塗り塗料	下塗り3	下塗り3	下塗り3

【0188】

【表6】

第2表(4)		
項目	比較例1	比較例2
樹脂(A-1) (部)		
樹脂(A-2) (部)		
化合物(B-1) (部)		
化合物(B-2) (部)		
化合物(B-3) (部)		
「TM-400」 (部)		
樹脂(C-1) (部)		
〃(C-2) (部)		
〃(C-3) (部)		
「L-117-60」 (部)	50	
「L-104」 (部)		
「DB-980K」 (部)		
「B7-887-60」 (部)		
「A-345」 (部)	127	
樹脂(Ac-1) (部)		100
〃(Ac-2) (部)		100
「(1,7-522E)」 (部)		
「DBTDOe10%」 (部)		
「TOMAA-50」 (部)		3.6
下塗り塗料	下塗り2	下塗り1

【0189】第2表(1)～(4)の脚注

「TM-400」

大日本インキ化学工業(株)製ポリエーテルポリオール

「ハイブロックス TM-400」

不揮発分100%

30 「L-117-60」

大日本インキ化学工業(株)製n-ブチル化メラミン樹脂

「スーパーべッカミン L-117-60」

不揮発分60%

「L-104」

大日本インキ化学工業(株)製n-ブチル化メラミン樹脂

「スーパーべッカミン L-104」

不揮発分100%

40 「DB-980K」

大日本インキ化学工業(株)製ブロックイソシアネート
「バーノック DB-980K」

不揮発分75%

「B7-887-60」

大日本インキ化学工業(株)製ブロックイソシアネート
「バーノック B7-887-60」

不揮発分60%

「A-345」

大日本インキ化学工業(株)製アクリル樹脂(溶液型)

50 「アクリディック A-345」

不揮発分 5.5%

「ネイキューー 5225」

アメリカンキング社製ドデシルベンゼンスルфон酸
有効成分 2.5%

「DBTDOc 10%」

ジブチル錫オクテート、錫分 1.0% トルエン溶液

「TOMAA-50」

トリオクチルメチルアンモニウムアセテート

5.0% キシレン溶液

【0190】2コート1ペーク (2C1B) 方式 [実施例1~9および比較例1~2]

日本ルート・サービス(株)製の電着中塗り水研ぎ板
(ポリエチル・メラミン系塗料が塗装された塗装鋼板
を水研ぎして得られた塗板)上に、参考例1.2~1.4で
得た下塗り塗料用塗料(下塗り1~3)を、エアスプレー
により、乾燥塗膜が 2.0 μm となるように塗装せしめた
のち、3分間のあいだセッティングせしめた。【0191】次いで、有機溶剤系下塗り塗料(下塗り1
および2)においては強制乾燥工程を行わずに上塗り塗
料を、それぞれ、乾燥塗膜が 3.5 μm となるように塗装
せしめ、室温に 10 分間のあいだ放置した後、1.40℃
なる雰囲気の電気熱風乾燥機中に 20 分間のあいだ入れ
て硬化せしめた。(実施例1~4、比較例1~2)【0192】また、水性下塗り塗料(下塗り3)においては、
8.0℃にて 10 分間強制乾燥し室温まで冷却した後、
上塗り塗料を、それぞれ、乾燥塗膜が 3.5 μm とな
るように塗装せしめ、室温に 10 分間のあいだ放置した**後、1.40℃なる雰囲気の電気熱風乾燥機中に 20 分間
のあいだ入れて硬化せしめた。(実施例5~9)

【0193】かくして得られた、それぞれの塗膜について、諸性能の比較検討を行った。それらの結果は、まとめて第3表(1)~(2)に示すことにする。

【0194】なお、その際の諸特性ならびに諸性能の評価基準は、つぎのようにして行ったものである。

【0195】「キシレン・ラビング」キシレンを浸み込
ませたフェルトで以て、塗膜膜上を、往復 10 回ラビング
した時の塗膜の状態を、目視により判定【0196】「耐酸性」2.0% 硫酸水溶液の水滴を 0.2 g 塗膜に落とし、密閉容器内にて 8.5℃で 40 分のあ
いだ放置した時の塗膜の状態を、目視により判定

◎跡なし、○若干跡あり、△跡あり、×白化

【0197】「耐擦傷性」5%量のクレンザーを浸み込
ませたフェルトで以て、塗膜上を、6.00 g の荷重下
に、往復 3 回に亘るラビングを行った時の塗膜の光
沢保持率(%)で以て表示【0198】「耐候性」促進耐候性試験機(DPW)で
以て、1,000 時間に及ぶ暴露後の塗膜の 20 度での
光沢保持率(%)で以て表示【0199】「上塗り塗料の保存安定性」各配合物を、
5.0℃に、3 日間のあいだ保持した時の粘度から初期
粘度を減じた値を示す。此の値が小さいほど、安定性が
よいことを意味する。

【0200】

【表7】

第3表(1)					
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
不揮発分(%)	45	62	48	84	62
キシレン・ラビング*	良好	良好	良好	良好	良好
硬さ	F	F	H.B.	H.B.	F
耐酸性	O	O	O	O	O
耐候性(%)	92	90	80	80	93
耐擦傷性(%)	98	98	99	96	99
保存安定性	13.4	10.7	12.5	9.3	14.8

【0201】

※※【表8】

第3表(2)				
	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
不揮発分(%)	62	47	59	60
キシレン・ラビング*	良好	良好	良好	良好
硬さ	F	F	H.B.	F
耐酸性	O	◎	◎	O
耐候性(%)	88	92	87	86
耐擦傷性(%)	98	98	97	98
保存安定性	14.7	15.0	13.6	13.0

【0202】

【表9】

第3表(3)		
	比較例1	比較例2
不揮発分(%)	43	38
オクシン・ヨウツウ*	良好	良好
硬さ	F	HB
耐熱性	X	O
耐燃性(%)	82	70
耐候性(%)	99	97
保存安定性	11.7	ナシ状

*【0203】

【発明の効果】以上に詳述した処からも明らかなように、本発明の硬化性組成物および塗装仕上げ方法によれば、保存安定性に優れ、硬化物は耐酸性に優れ、さらには、塗装不揮発分も高くできることから極めて実用性の高いものである。

10

*

フロントページの続き

(51) Int.CI.* 識別記号
C 09 D 175/00
201/08

F I
C 09 D 175/00
201/08

テマコード(参考)

(72) 発明者 駒崎 茂
大阪府和泉市いぶき野3-2-7-501
(72) 発明者 小坂 典生
大阪府堺市城山台2-3-24-109

Fターム(参考) 4J002 BG04W BG04Y BG07W CC18X
EC046 EC056 BD036 BR007

G101

4J034 CA03 CA04 CA05 CB03 CB04
CB05 CB07 CC03 CC08 CC23
CC26 CC45 CC52 CC61 CC65
DA01 DB03 DB07 DP03 DP12
DP13 DP14 DP15 DP17 DP18
DP20 HA01 HA07 HB08 HC03
HC09 HC12 HC17 HC22 HC26
HC35 HC46 HC52 HC61 HC64
HC67 HC71 HC73 HD02 HD03
HD04 HD05 HD07 HD12 MA22
MA24

4J038 CC091 CC092 CD011 CD012
CE051 CE062 CF101 CF102
CG011 CG012 CG061 CG062
CG121 CG122 CG141 CG142
CG171 CG172 CL011 CL012
DA161 DA162 DB221 DB222
DD001 DD021 DD241 DD242
DG261 DG262 DG301 DG302
DL121 DL122 GA03 JA20
JA21 KA04 MA14 NA04 NA26
PA07 PA19 PC02 PC08

[Send to Printer](#) [Close Window](#)



Search result: 1 of 1

(WO/1997/022671) POWDER COATING COMPOSITION

Biblio. Data Description Claims National Phase Notices Documents

Latest published bibliographic data

Publication No.: WO/1997/022671

International Application No. PCT/JP1996/003671

Publication Date: 26.06.1997

International Filing Date: 16.12.1996

Int. Class.⁸: C08F 259/06, C08L 27/16, C08L 33/12, C09D 127/16, C09D 133/12.

Applicant: DAIKIN INDUSTRIES, LTD. TSUDA, Nobuhiko IWAKIRI, Ryuzi.

Inventor: TSUDA, Nobuhiko IWAKIRI, Ryuzi.

Priority Data: 7/329081 18.12.1995 JP

Title: (EN) POWDER COATING COMPOSITION
(FR) COMPOSITION PULVÉRILENT POUR REVETEMENTS

Abstract: (EN) A powder coating composition which is excellent in the dispersion of pigment, weathering resistance, appearance, and stain resistance and is particularly so excellent in bending resistance as to be usable in the field of PCM, giving precoat metal sheets which little cause cracking in the bending of the sheets. Specifically, a powder coating composition essentially composed of a powdery material which comprises 100 parts by weight of a Vdf copolymer having a melting point of 150 °C or below, a crystallinity of 35 % or below and a weight-average molecular weight (Mw) of 1 x 10⁴ to 5 x 10⁵ and 100 to 400 parts by weight of an MMA copolymer having a glass transition point of 110 °C or below and an Mw value of 1 x 10⁴ to 5 x 10⁵, the particles of which have a mean particle diameter of 1 to 100 'mu'm and which has an apparent density of 0.2 to 1 g/ml.

(FR) L'invention porte sur une composition pulvérisante pour revêtements excellente en ce qui concerne la dispersion des pigments, la résistance aux intempéries, l'aspect, la résistance aux taches, et plus particulièrement à la flexion, ce qui permet de l'utiliser dans le domaine des MPC, notamment pour servir d'enveloppe de protection pour tôles qui évite les fissures au cintrage. Ladite composition pulvérisante se compose principalement de 100 parties en poids d'un copolymère de Vdf dont le point de fusion ne dépasse pas 150 °C, une cristallinité de 35 % ou moins, un poids moléculaire moyen en poids (Mw) compris entre 104 et 5 x 10⁵, et de 100 à 400 parties en poids d'un copolymère de MMA présentant un point de transition vitreuse de 110 °C ou moins, et un poids moléculaire moyen compris entre 104 et 5 x 10⁵, dont les particules ont un diamètre moyen compris entre 1 et 100 'mu'm et dont la densité apparente est de 0,2 à 1 g/ml.

Designated States: US, AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE.

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<p>(51) 国際特許分類6 C09D 5/03, C08L 27/16, 33/12</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/22671</p> <p>(43) 国際公開日 1997年6月26日(26.06.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/03671</p> <p>(22) 国際出願日 1996年12月16日(16.12.96)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平7/329081 1995年12月18日(18.12.95) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 津田暢彦(TSUDA, Nobuhiko)[JP/JP] 岩切能治(IWAKIRI, Ryuzin)[JP/JP] 〒566 大阪府摂津市西津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 津屋製作所内 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 朝日宗太, 外(ASAHIWA, Soita et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)</p>		
<p>(81) 指定国 US, 歐州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>		

(54) Title: **POWDER COATING COMPOSITION**

(54)発明の名称 粉体塗料用組成物

(57) Abstract

A powder coating composition which is excellent in the dispersion of pigment, weathering resistance, appearance, and stain resistance and is particularly so excellent in bending resistance as to be usable in the field of PCM, giving precoat metal sheets which little cause cracking in the bending of the sheets. Specifically, a powder coating composition essentially composed of a powdery material which comprises 100 parts by weight of a Vdf copolymer having a melting point of 150 °C or below, a crystallinity of 35 % or below and a weight-average molecular weight (Mw) of 1×10^4 to 5×10^5 and 100 to 400 parts by weight of an MMA copolymer having a glass transition point of 110 °C or below and an Mw value of 1×10^4 to 5×10^5 , the particles of which have a mean particle diameter of 1 to 100 µm and which has an apparent density of 0.2 to 1 g/ml.

(57) 要約

顔料分散性がよく、耐候性、塗膜、外観、耐汚染性に優れ、とくに耐屈曲性に優れるためPCM用途において金属板の折り曲げ加工時にクラックが生じにくい塗膜を形成しうる粉体塗料用組成物を提供する。融点が150°C以下、結晶化度が35%以下および重量平均分子量(Mw)が $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ であるVdF系共重合体100重量部と、ガラス転移点が110°C以下およびMwが $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ であるMMA系共重合体10~400重量部とを含む粉体からなり、該粉体を構成する粒子の平均粒子径が1~100μmおよび該粉体の見かけ密度が0.2~1g/mlである粉体塗料用組成物。

健保としての用途のみ

PCMに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCM加盟国を判定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	KU	ロシア連邦
AM	アルゼンチン	EST	エストニア	LST	レソトニア	SSEG	スウェーデン
AR	アルゼンチン	FRA	フランス	LUV	ルクセンブルグ	SSKG	スコットランド
AU	オーストラリア	GAB	ガボン	MCA	マダガスカル	SSKN	マダガスカル共和国
AZ	アゼルバイジャン	GAB	ギニア	MD	モルドバ	SSZN	セロガルンド
BH	バーレーン	GHN	ガニア	MG	マダガスカル	STDZ	セチヤード
BB	ベラズ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TIM	タジキスタン
BE	ベルギー	HUN	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BG	ブルガリア	IEST	イルラン	MK	モーリタニア	TRI	トリニティ・トバゴ
BJ	ベナン	IND	インド	MW	モロッコ	TAU	ウクライナ
BR	ブラジル	IRL	アイル兰	MX	メキシコ	UGS	ウクラン
BY	ベラルーシ	JP	日本	NE	ネザーランド	UZU	米国
CG	カナダ	KR	ノルギー	NL	オランダ	VNU	ベネズエラ
CF	中央アフリカ共和国	KR	ノルギー	NO	ノルウェー	YU	クロアチア
CH	シンゴー	KR	ノルギー	NZ	ニュージーランド		
CO	コロンビア	KR	ノルギー	P	パラグアイ		
CM	コートジボアール	KR	ノルギー	PT	ポルトガル		
GN	ガーナ	KR	ノルギー	RO	ルーマニア		
GM	中国	KR	ノルギー				
GN	チャコ共和国	KR	ノルギー				
GE	コメーン	KR	ノルギー				
DK	ドイツ	KR	ノルギー				
	デンマーク	KR	ノルギー				

明 細 書

粉体塗料用組成物技術分野

本発明は、粉体塗料用組成物に関する。さらに詳しく
5 は、本発明の粉体塗料用組成物は、後加工用金属板の塗
装（以下、PCMという）などに好適なものである。

背景技術

従来、粉体塗料用組成物については多くの提案がなさ
れており、たとえば特開平1-103670号公報で
10 は、クロロトリフルオロエチレンを主成分とする含フッ
素共重合体と硬化剤とからなる熱硬化性粉体塗料組成物
が提案されている。

しかし、前記公報に記載されている粉体塗料組成物か
らえられる塗膜は、高光沢で耐候性のよい塗膜ではある
15 が、前記硬化剤を用いて前記含フッ素共重合体を架橋し
てるので耐屈曲性に劣り、たとえば塗装物を折り曲げ
加工などのような後加工する必要のある前記PCMなどの
用途には、使いづらいという問題があった。

本発明者らは、特定のフッ化ビニリデン系共重合体と
20 特定のメタクリル酸メチル系共重合体との特定量を含む
特定の粉体からなる粉体塗料用組成物が、とくに耐屈曲性に優れた塗膜を与えることを見出した。

すなわち本発明の目的は、顔料分散性に優れ、耐候性、外観および耐汚染性に優れ、とくに耐屈曲性に優れ
25 るためPCM用途において金属板の折り曲げ加工時にク

ラックが生じにくい塗膜を形成しうる粉体塗料用組成物を提供することにある。

発明の開示

本発明は、融点が150°C以下、結晶化度が35%以下および重量平均分子量が $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ であるフッ化ビニリデン系共重合体100重量部とガラス転移点が110°C以下および重量平均分子量が $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ であるメタクリル酸メチル系共重合体10～400重量部とを含む粉体からなり、該粉体を構成する粒子の平均粒子径が1～100μmおよび該粉体の見かけ密度が0.2～1g/m³であることを特徴とする粉体塗料用組成物に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明において用いることのできる特定のフッ化ビニリデン(VdF)系共重合体としては、VdFを必須成分とし、VdFと共に重合が可能な単量体として、たとえばテトラフルオロエチレン(TFE)、トリフルオロエチレン(TrFE)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)などのフルオロオレフィン単量体、パーカーフルオロブテン酸、マレイン酸、酢酸ビニルなどの不飽和結合を有する単量体などの1種または2種以上を共重合してえられる共重合体などがあげられ、このような共重合体を用いることによりVdF単独重合体ではえられない、200°C以下の比較的低温で塗膜化が可能であることおよび塗装金属板の後加工時におけるクラックの発生防止に優れた効果が

えられる。

これらのVdF系共重合体のうちでも、共重合性がよい、耐候性、熱安定性がよいという点から、VdF-TFE共重合体、VdF-TFE-HFP共重合体、VdF-TFE-CTFE共重合体、VdF-TFE-TrFE共重合体、VdFCTFE共重合体、VdF-HFP共重合体、VdF-TFE-バーフルオロブテン酸共重合体、VdF-TFE-マレイン酸共重合体が好ましく、VdF-TFE-HFP共重合体、VdF/TFE/CTFE共重合体がさらに好ましく、とくにCTFEとの共重合体を用いることにより塗膜硬度と後加工性のバランスが改善される。

VdF系共重合体中のVdFの共重合割合としては、メタクリル酸メチル系共重合体との相溶性がよいという点から60モル%以上であり、70モル%以上であることが好ましく、後加工性の点から上限は98モル%であることが好ましい。

VdF系共重合体の融点は、該共重合体からえられる粉体塗料用組成物を高温加熱しなくともレベリング性がよく、優れた外観、光沢がえられ、塗装作業性がよいという点から150°C以下であり、40~120°Cであることが好ましい。

VdF系共重合体の結晶化度としては、前記融点のはあいと同じ理由から、35%以下であり、0~10%であることが好ましい。

VdF系共重合体の重量平均分子量としては、PCMなどの用途における折り曲げ時にクラックなどが生じにくく、後加工性が損われることがないという点から1×

10⁴以上、また粉体塗料用組成物のフロー性が低下しにくく塗膜外観が損われにくいという点から5×10⁵以下であることが好ましい。

本発明において用いることのできる特定のメタクリル酸メチル系共重合体としては、メタクリル酸メチル(MMA)の単独重合体でもよく、またMMAを必須成分とし、MMAと共に重合が可能な単量体として、たとえばアクリル酸エステル単量体、メタクリル酸エステル単量体などの1種または2種以上を共重合してえられる共重合体などがあげられる。

前記アクリル酸エステル単量体としては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどがあげられる。

前記メタクリル酸エステル単量体としては、たとえばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル(t-BMA)、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシルなどがあげられる。

前記MMAと共に重合が可能な単量体としては、前記したもの以外にたとえば1,3-ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどの共役ジエン化合物、スチレン、α-メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、ジビニルベ

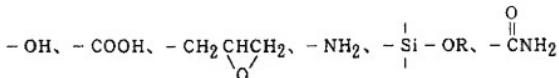
ンゼンなどの芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物などがあげられる。

このような共重合体を用いることでより塗膜の外観、

- 5 熱的安定性、耐候性に優れた効果がえられる。

本発明においては、架橋を行なわなくても、目的は達成されるが、本発明の特徴である後加工性を犠牲にしない範囲内で、架橋基および硬化剤の添加により架橋型として用いることもできる。

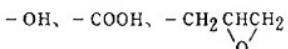
- 10 さらに本発明においては、前記MMAと共重合が可能な単量体として、前記したもの以外に、たとえば



のような反応性基を1種または2種以上有する単量体も用いることができる。

- 15 前記Rとしては、たとえば炭素数1～3の飽和炭化水素基などがあげられる。

前記反応性基のうちでも、



が好ましい。

- 20 このような反応性基を有する単量体を共重合してえられるMMA系共重合体は、たとえば硬化剤と組み合せて用いることにより、熱硬化型の粉体塗料用組成物としても用いることができる。

- このような反応性基を有する単量体としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸

などの不飽和カルボン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド、N,N-ジアルキルアクリルアミドなどのアミド化合物、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸N,N-ジアルキルアミノエチル、アクリル酸グリシジルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸N,N-ジアルキルアミノエチル、メタクリル酸グリシジル(GMA)、エチレングリコールジメタクリレートなどのメタクリル酸エステル、アリルグリシジルエーテルなどのビニルエーテル化合物、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルなどの水酸基含有単量体、γ-トリメトキシシランメタクリレート、γ-トリエトキシシランメタクリレートなどのケイ素原子含有単量体などがあげられる。

MMA系共重合体のMMAの共重合割合としては、前記VdF系共重合体との相溶性がよく、えられる塗膜の光沢が低下しにくいという点から、70モル%以上であり、90~100モル%であることが好ましい。

MMA系共重合体に前記反応性基を有する単量体が共重合しているばあいの該単量体の共重合割合としては、後加工性がよいという点から20モル%以下であり、0.1~10モル%であることが好ましい。

MMA系共重合体のガラス転移点としては、塗装作業

性がよいという点から、110℃以下であり、80～110℃であることが好ましい。

MMA系共重合体の重量平均分子量としては、後加工性が低下しにくく、塗装外観が損われにくいという点から $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ であることが好ましい。

前記VdF系共重合体または前記MMA系共重合体は、通常の方法によりうることができる。

たとえば乳化重合法または懸濁重合法のばあい、重合したのち、重合溶媒を除去し、洗浄、乾燥、粉碎する方法があげられる。

また、前記重合したのちスプレードライにより、乾燥、造粒する方法があげられる。

また、前記乳化重合法のばあい、えられた水性分散液に有機溶媒を添加し、攪拌して造粒したのち、その造粒物を乾燥する方法があげられる。

また、溶液重合法のばあい、えられた溶液を蒸発乾固したのち粉碎するか、または該溶液を共重合体の貯溶媒中に分散させ、析出した共重合体を回収し、乾燥、粉碎する方法があげられる。

また、塊状重合法のばあい、えられる塊状の共重合体を粉碎する方法があげられる。

本発明における特定の粉体は、たとえば前記のような方法によりえられるVdF系共重合体とMMA系共重合体とを通常の方法、たとえばドライブレンド法により混合してえられる。

また前記粉体をうるための他の方法としては、たとえば前記乳化重合法または懸濁重合法によりえられたVdF系共重合体の水性分散液とMMA系共重合体の水性分

散液とを混合したのち共凝析し、乾燥して目的の粉体をうるか、またはさらに乾燥してえられた樹脂を粉碎する方法があげられる。

前記 V d F 系共重合体と前記 M M A 系共重合体との混合割合は、V d F 系共重合体 1 0 0 部（重量部、以下同様）に対して、M M A 系共重合体 1 0 ~ 4 0 0 部であり、2 0 ~ 2 5 0 部であることが好ましく、このような混合割合を採用することにより、粉体塗料用組成物の基材への密着性、耐屈曲性、該組成物からえられる塗膜の光沢、耐候性、耐水性、耐薬品性が損われにくくなる。

さらに、前記粉体をうるための他の方法としては、たとえばV d F 系共重合体の粒子（以下、シード粒子ともいう）を含む水性分散液中において、M M A と共重合が可能な単量体とM M A との単量体混合物をシード重合する方法があげられ、シード重合によってえられた水性分散液をたとえばスプレードライまたは、凝析、乾燥、必要に応じて粉碎することにより粉体がえられる。

シード粒子として使用するV d F 系共重合体は、前記のように通常の乳化重合法によってえられる。前記粉体は、前記シード粒子を含む水性分散液中において、たとえば水に対して 1. 0 重量% 以下、好ましくは 0. 5 重量% 以下、より好ましくは 0. 2 重量% 以下（下限は通常 0. 0 1 重量%）のフッ素系界面活性剤と水に対して 0. 0 0 1 ~ 0. 1 重量%、好ましくは 0. 0 1 ~ 0. 0 5 重量% のノニオン性非フッ素系界面活性剤との共存下に V d F およびこれと共に重合が可能な単量体とを含む単量体混合物を乳化重合させることにより製造することができる。この水性分散液は、前記平均粒子径のシード

粒子を30～50重量%の高濃度で含むことができる。フッ素系界面活性剤の使用量が1.0重量%より多いと、水性分散液から成膜した際に、塗膜に界面活性剤の析出などの現象が生じる、また塗膜の吸水率が増加し、
5 耐水性が低下する傾向があるので好ましくない。ノニオン性非フッ素系界面活性剤の使用量が0.1重量%より多いと、連鎖移動による重合速度の低下、反応の停止などが起こり実用的でない。また0.001重量%未満では重合後の粒子の平均粒子径を小さくする効果がほとんどみられない。重合温度は20～120℃、好ましくは30～70℃の温度である。重合温度が20℃より低いと概して生成ラテックスの安定性が低くなり、重合温度が120℃より高いと連鎖移動による重合速度の失速が起こる傾向がある。重合は、重合体の種類によるが、通常、1.0～50kg.f/cm²（ゲージ圧）の加圧下に5～100時間加熱されて行なわれる。

ここで用いるVdFと共に重合が可能な单量体としては、前記したものがあげられ、共重合割合も同じである。

20 シード粒子の乳化重合に用いられるフッ素系界面活性剤としては、構造中にフッ素原子を含み、界面活性能をもつ化合物の1種または2種以上の混合物があげられる。たとえばX(CF₂)_nCOOH (nは6～20の整数、XはFまたはHを表わす)で示される酸およびそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩または第四級アンモニウム塩：Y(CH₂CF₂)_mCOOH (mは6～13の整数、YはFまたはClを表わす)で示される酸、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、ア

ミン塩または第四級アンモニウム塩などがあげられる。より具体的には、パーカルオロオクタン酸のアンモニウム塩、パーカルオロノナン酸のアンモニウム塩などが用いられる。その他、公知のフッ素系界面活性剤を使用することもできる。

シード粒子の乳化重合に用いられるノニオン性非フッ素系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタタンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタタンアルキルエステル類、グリセリンエステル類およびその誘導体などがあげられる。より具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類のものとしてポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンペヘニルエーテルなどがあげられ、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類のものとしてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルなどがあげられ、ポリオキシエチレンアルキルエステル類のものとしてモノラウリン酸ポリエチレングリコール、モノオレイン酸ポリエチレングリコールなどがあげられ、ソルビタタンアルキルエステル類のものとしてモノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタタン、モノパルミチン酸ポリオキシエチレンソルビタタン、モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタタン、モノオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタタンなどがあげら

- れ、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類のものとしてモノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノパルミチン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタンなどがあげられ、グリセリンエステル類のものとしてモノミリストン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、モノオレイン酸グリセリルなどがあげられる。また、これらの誘導体としては、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルフェニルーホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩などがあげられる。特に好ましいものはポリオキシエチレンアルキルエーテル類およびポリオキシエチレンアルキルエステル類であって H L B 値が 10 ~ 18 のものであり、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル (E O : 5 ~ 20 、 E O はエチレンオキシドユニット数を示す) モノステアリン酸ポリエチレングリコール (E O : 10 ~ 55) 、モノオレイン酸ポリエチレングリコール (E O : 6 ~ 10) があげられる。
- かくしてえられるシード粒子の存在下に、M M A およびこれと共に重合が可能な単量体を含む単量体混合物がシード重合される。
- ここで用いるM M A と共に重合が可能な単量体としては、前記したものがあげられる。
- 前記M M A の量は、M M A と共に重合が可能な単量体との混合物全体に対し 70 モル % 以上であり、90 ~ 100 モル % であることが好ましく、このような範囲内で用いることによりシード粒子との相溶性がよくなり、えら

れる塗膜の光沢が低下しにくくなる。

前記MMAおよびMMAと共に重合が可能な単量体の使用量は合計量で、シード粒子100部に対して10～400部であり、20～250部であることが好ましく、
5 このような範囲内で用いることにより、粉体塗料用組成物の基材への密着性、耐屈曲性、該組成物からえられる塗膜の光沢、耐候性、耐水性、耐薬品性が損われにくくなる。

前記シード重合は、通常の乳化重合と同様の条件で行
10 なうことができる。たとえば、シード粒子を含む水性分散液中に、界面活性剤、重合開始剤、連鎖移動剤、必要によりキレート化剤、pH調整剤および溶剤などを添加して、20～90℃、好ましくは20～80℃、より好
15 ましくは30～70℃の温度で0.5～6時間反応を行なう。

シード重合において、シード粒子の存在下に反応系に単量体全量を一括して仕込む方法、単量体の一部を仕込み反応させたのち、残りを連続あるいは分割して仕込む方法、単量体全量を連続して仕込む方法のいずれを用いてもよい。

前記MMAおよびこれと共に重合が可能な単量体の混合物をシード粒子の存在下に乳化重合法によりシード重合させると、たとえますこれらの単量体によりシード粒子の膨潤が起こり、つづいてこれらの単量体にシード粒子が均一溶解した水性分散体の状態となり、重合開始剤の添加によってこれらの単量体が重合し、MMA系共重合体の分子鎖とVdF系共重合体の分子鎖とがからまりあった相溶体粒子が形成されるようなことが考えられ
25

る。多官能の単量体を共重合することによって擬相互進入網目構造（S-I-P-N）を形成することも考えられる。多官能の単量体としては、モノグリコールジメタクリレート、ジグリコールジメタクリレートなどがあげられる。これらにより、性能がさらによい粉体塗料用組成物がえられる。

なお、本発明においては界面活性剤として、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、またはそれらを組み合わせて用いられ、両性界面活性剤を用いることもできる。アニオン性界面活性剤としては、高級アルコール硫酸塩のエステル、たとえばアルキルスルホン酸ナトリウム塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸ナトリウム塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム塩などが用いられる。ノニオン性界面活性剤としては、前記ノニオン性非フッ素系界面活性剤としてあげたものなどが用いられる。両性界面活性剤としてはラウリルベタインなどが用いられる。また前記MMAおよびこれと共に重合が可能な単量体と共に重合が可能な、いわゆる反応性乳化剤、たとえばスチレンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホコハク酸ナトリウムなどを用いることもできる。これらの界面活性剤または反応性乳化剤の使用量は、通常、前記MMAおよびこれと共に重合が可能な単量体の合計100部あたり、0.05～5.0部程度である。

重合開始剤は、水性媒体中でフリーラジカル反応に供しうるラジカルを20～90℃の間で発生するものであれば特に限定されず、ばあいによっては、還元剤と組み

合せて用いることも可能である。通常、水溶性の重合開始剤としては、過硫酸塩、過酸化水素、還元剤としては、ピロ重亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、レーアスコルビン酸ナトリウムなどをあげることができる。
5 油溶性の重合開始剤としては、ジイソブロピルバーオキシジカーポネット（I P P）、過酸化ベンゾイル、過酸化ジブチル、アゾビスイソブチロニトリル（A I B N）などがあげられる。重合開始剤の使用量は、通常、前記M M Aおよびこれと共に重合が可能な単量体の合計10 0 0 部あたり、0. 0 5 ~ 2. 0 部程度である。

重合温度は、2 0 ~ 9 0 °C、好ましくは3 0 ~ 7 0 °Cの範囲がよい。

連鎖移動剤としてはハロゲン化炭化水素（たとえばクロロホルム、四塩化炭素など）、メルカプタン類（たとえばn-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン）などが用いられる。
15 連鎖移動剤の使用量は、通常、M M AおよびM M Aと共に重合が可能な単量体の合計1 0 0 部あたり、0 ~ 5. 0 部程度である。

20 溶剤としては、作業性、防災安全性、環境安全性、製造安全性を損わない範囲の少量のメチルエチルケトン、アセトン、トリクロロトリフルオロエタン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチルなどを使用することができる。溶剤の添加によってシード粒子の前記単量体による膨潤性が改良されることがある。

以上のように、たとえばドライブレンド法、2種の水性分散液を混合して共凝析する方法、シード重合する方法、えられたシード重合体の水性分散液をスプレードラ

イまたは凝析、乾燥させる方法などによりえられる粉体を構成する粒子は、1～100μm、さらには1～10μmの平均粒子径を有しており、平均粒子径が1μm未満では、静電気的な反発をうけ塗着膜厚の制御がしにくく、また泡かみをおこしやすく外観の低下をおこす。また100μmを超えるとレベリング性がわるくなり、塗膜外観がわるくなる。

また、前記粉体は、0.2～1g/m²の見かけ密度を有しており、見かけ密度がこの範囲内であることにより、塗装外観、塗作業性がよい。見かけ密度が0.2g/m²未満では、レベリング性がわるくなり、塗膜の平滑性がわるくなる。また1g/m²を超えると、粉体の塗着がわるくなり厚塗り作業性が低下し、取扱いにくくなる。

また、前記粉体は、40℃以上の軟化温度を有しているので、通常の温度で保存するばあいは粒子同士がくっつかず、粉体の安定性がよい。なお、本明細書において、軟化温度とは、えられた樹脂組成物が有する最低40℃以上のガラス転移点または融点をいう。

本発明において、前記したように反応性基を有する單量体を共重合してえられるMMA系共重合体を用いるばあい、硬化剤と組み合せて用いることができる。

前記硬化剤としては、たとえばε-カプロラクタムイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのブロックイソシアネートが好ましく、とくに常温で固体である硬化剤が好ましい。こ

の硬化剤の使用量は、M M A系共重合体または反応性基を有する単量体100部に対して0.1~5部であることが好ましい。

本発明の粉体塗料用組成物としては、前記V d F系共重合体とM M A系共重合体とからなる粉体をそのまま用いてもよく、またこのような粉体に前記硬化剤や通常の粉体塗料用の添加剤を通常の方法により混合してえられるものを用いてもよい。

前記粉体塗料用の添加剤としては、たとえば顔料、表面調整剤、有機溶剤、可塑剤などがあげられる。

本発明の粉体塗料用組成物は、各種基材に塗装することができ、その方法としては、たとえば該基材にエアレススプレーにて、所定の電圧を印加した金属基材上に塗布し、焼き付ける通常の静電塗装を行なう方法などがあげられる。

前記基材としては、たとえば外壁パネル、サッシ、屋根材、フェンスなどの建築外装、化学プラント、配管、架構、ガードレール、鉄塔などの土木構造物の外装、車両、船舶、配電盤、空調屋外機、家電製品の外装、アンテナ、農機具などの外装などがあげられる。

本発明における粉体塗料用組成物としては、たとえばつぎのような組合せが好ましくあげられる。

(A) V d F系共重合体 100部

融点 150°C以下

25 結晶化度 35%以下

重量平均分子量 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$

(B) M M A系共重合体 10~400部

ガラス転移点 110°C以下

重量平均分子量 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$

(A) および (B) からなる粉体

粒子の平均粒子径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$

粉体の見かけ密度 $0.2 \sim 1 \text{ g/m}^3$

5 この組成物は、 200°C 以下の加熱によって、後加工性、耐汚染性に優れた塗膜を形成できるという点で有利である。

さらに好ましくは、

(A) VdF - TFE 系共重合体 100 部

10 融点 $60 \sim 150^\circ\text{C}$

結晶化度 $1 \sim 25\%$

重量平均分子量 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$

(B) MMA 系共重合体 $10 \sim 400$ 部

ガラス転移点 110°C

15 重量平均分子量 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$

(A) および (B) からなる粉体

粒子の平均粒子径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$

粉体の見かけ密度 $0.2 \sim 1 \text{ g/m}^3$

この組成物は、前記特徴の他にさらに、塗膜外観の点
20 で優れている。

実施例

つぎに、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

25 合成例 1

内容量 1 リットルの攪拌機付耐圧反応容器に、脱イオン水 500 ml 、パーカルオロオクタン酸アンモニウム塩 1.25 g 、ポリオキシエチレンアルキルエステル型

の乳化剤 M Y S 4 0 (日光ケミカル(株)製) 0.025 gを入れ、チッ素圧入、脱気を繰返し、溶存酸素を除去したのち、VdF／TFE／CTFEの74／14／12モル%比の混合モノマーにより、60°Cで10kg/cm²まで加圧した。つぎに、酢酸エチル(EtOA)_c 1.5 g、過硫酸アンモニウム 0.2 gを仕込み、槽内圧力が 10 kg/cm²で一定となるように混合モノマーを連続供給し、58時間反応を行なったのち、槽内を常温、常圧に戻し、反応の終了とした。えられた水性分散液の固体分濃度は 37 %であった。えられた水性分散液を -25 °Cで凍結凝析し、脱水洗净後、80 °Cで真空乾燥し VdF 系共重合体(白色のパウダー)をえた。前記水性分散液の固体分濃度、前記 VdF 系共重合体の融点、結晶化度、重量平均分子量(Mw)を以下に示す方法で測定した。

固体分濃度：水性分散液を真空乾燥機中 150 °Cで 1 時間乾燥し、乾燥後の重を乾燥前の水性分散液重量に対する百分率で表わした。

融点、結晶化度：Thermal Analysis System(バーキンエルマー社製)を用いて、10mgのVdF系共重合体を -25 ~ 200 °Cの温度範囲で昇温スピード 10 °C / 分で熱収支を測定し、ピークトップを融点とした。また、融点の熱吸収ピークのエリヤ値の、完全結晶化した VdF 系共重合体の熱吸収ピークエリヤ値(理論値 22.3 J/mo1)に対する割合から結晶化度を求めた。

Mw : VdF 系共重合体の 0.5 重量% THF 溶液を、キャリアー(THF)の流量を 1.0 ml /

m i n とし、カラム T S K g e l G 4 0 0 0 X L (東ソー(株)製)を用いて、スチレン換算分子量を求めた。

結果を表1に示す。

5 合成例 2 ~ 10

合成例1において、モノマー組成、酢酸エチル量を表1に示す量に代えたこと以外は合成例1と同様に重合を行ない、えられた水性分散液およびVdF系共重合体について、合成例1と同様の測定を行なった。結果を表1
10 に示す。

表 1

VdF系共重合体の合成番号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
モノマー組成 (モル%)	VdF	74	74	74	74	74	55	100	80	78	60
	TFE	14	14	14	14	14	45	-	20	16	20
	CTFE	12	12	12	12	12	12	-	-	-	-
	HFP	-	-	-	-	-	-	-	6	20	
EIOAc (g)	1.5	0.5	5.0	0	5.5	1.5	1.5	1.5	0.5	4.0	
重合時間 (Hr)	58	30	68	23	73	16	42	24	56.5	52.0	
固形分離率 (%)	37	38	20	39	21	18	20	19	38	30	
融点 (℃)	91	92	91	90	89	168	162	120	2	0	
結晶化度 (%)	3	3	2	3	3	55	40	30	86	-	
Mw ($\times 10^4$)	24	42	1.4	61	0.9	21	13	22	48.1	2.6	

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 4

攪拌翼、冷却管、温度計を備えた内容量 1 リットルの四つ口フラスコに、脱イオン水 200 ml、コハク酸エステル誘導体の反応性乳化剤 J S 2 (三洋化成工業(株)製) 2 g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (EO 10) 2 g を添加し、チッ素気流下において温浴中で 80 °C に達したところで、過硫酸アンモニウムの 2 重量% 水溶液 10 ml を添加、続いてメタクリル酸メチル 190 g とメタクリル酸 t-ブチル 10 g の单量体および連鎖移動剤としての n ラウリルメルカプタン 0.2 g の混合物を 1 時間かけて滴下した。直後に過硫酸アンモニウムの 2 重量% 水溶液 1 ml を添加し反応を開始した。反応開始後 3 時間後に、槽内温度を 85 °C に上げ、1 時間保持した後、300 メッシュの金網で滤過して青白色の水性分散液を得た。えられた水性分散液を -25 °C で凍結凝析し、脱水洗净後、80 °C で真空乾燥し MMA 系共重合体 (白色のパウダー) をえた。

えられた MMA 系共重合体のガラス転移点、M_w を以下に示す方法で測定した。

ガラス転移点 : Thermal Analysis System (パーキンエルマー社製) を用いて、10 mg の VDF 系共重合体を -25 ~ 200 °C の温度範囲で昇温スピード 10 °C / 分で熱収支を測定し、えられたチャートの変曲点から中点法により求めた。

M_w : MMA 系共重合体の 0.5% THF 溶液を、キャリアー (THF) の流量を 1.0 ml / min とし、カラム TSKgel G4000XL (東ソー (株) 製) を用いて、スチレン換算分子量を

求めた。

結果を表2に示す。

このパウダー43重量部に対して、合成例1～8でえられたいづれかのVdF系共重合体のパウダー100重量部をマイクロハンマーミル（IKA社製）でドライブレンドし、粉体塗料用組成物をえた。この組成物を0.3mm厚の鋼板上にエアレススプレーガンにて、印加電圧40kVをかけた鋼板上に設定平均膜厚60μmで塗布し、焼付け条件180°C×20分で静電塗装を行なった。えられた粉体塗料用組成物中の粒子の平均粒子径および見かけ密度、またえられた塗膜の塗膜評価として膜厚、塗膜外観との平滑性および透明性、耐屈曲性、耐汚染性、耐候性をつぎの方法により測定した。

平均粒子径：レーザー光散乱粒径測定装置（大塚電子ELS-3000）を用いて測定した。

見かけ密度：JIS K6891-5.3に準じて測定した。

膜厚：渦電流式膜厚計EL10D（サンコウ電子研究所）を用いて測定した。

平滑性：塗膜表面を目視により判定し、凹凸、ピンホール、泡かみなどが認められないときを○、使用上支障がないと思われるときを△、その他のときを×として評価した。

透明性：目視により渦りを観察し、透明のときを○、微渦のときを△、白渦のときを×として評価した。

耐屈曲性：JISK 5400に準じて180°折曲試験を行なった。

耐汚染性：塗板に油性マジック（赤）を全面塗布し、室温で24時間放置後エタノールを浸み込ませた布により拭き取り、表面の赤の残りを ΔE にて表示し、 $\Delta E < 5$ のときを○、 $5 \leq \Delta E < 10$ のときは△、 $10 \leq \Delta E$ のときは×として評価した。

耐候性：促進耐候性試験装置（SUV）中で1000時間経過後の光沢保持率を測定し、光沢保持率が80%以上のときを○、光沢保持率が60~80%のときは△、光沢保持率が60%以下のときは×として評価した。

結果を表2に示す。

比較例5

実施例1でえられた粉体塗料用組成物を150°Cで24時間熱処理したのちに冷却し、その一部が融着した組成物をマイクロハンマーミルで粉碎して粉体塗料用組成物をえた。この組成物を構成する粒子の平均粒子径、見かけ密度、またえられた塗膜の塗膜評価を実施例1と同様にして行なった。結果を表2に示す。

比較例6

合成例1でえられた水性分散液と実施例1でえられた水性分散液とを、実施例1と同じ固体分比率になるようにブレンドし、50°Cで真空乾燥したのち、マイクロハンマーミルで粉碎して粉体塗料用組成物をえた。この組成物を構成する粒子の平均粒子径、見かけ密度、またえられた塗膜の塗膜評価を実施例1と同様にして行なった。結果を表2に示す。

表 2

	実 施 例						比 較 例			
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
用いたVdF系共重合体の 合成例番号	1	2	3	8	4	5	6	7	1	1
MMA系共重合体のガラス転移点 (°C)	95	95	95	95	95	95	95	95	-	-
MMA系共重合体のMw ($\times 10^4$)	21	21	21	21	21	21	21	21	-	-
粉体を構成する粒子の平均粒子径 (μm)	68	70	70	59	68	73	43	46	65	10
粉体の見かけ密度 (g/m ³)	0.37	0.38	0.36	0.36	0.38	0.38	0.27	0.29	0.18	1.03
膜 厚 (μm)	62	65	59	65	64	61			63	48
塗膜外観 (平滑性)	○	○	○	○	△	○			△	○
塗膜外観 (透明性)	○	○	○	○	△	○			×	○
耐屈曲性 (mm)	2	2	4	3	6	6			-	2
耐汚染性	○	○	○	○	○	○			△	○
耐 気 氛 性	○	○	○	○	○	○			○	○

表2の結果から明らかなように、分子量が低いと塗膜外観はよいが耐屈曲性がわるくなり（比較例2）、分子量が高いと塗膜の平滑性、透明性が低下する（比較例1）ことがわかる。

- 5 また、融点が高すぎたり、結晶化度が高すぎると成膜性がわるくなる（比較例3および4）ことがわかる。

また、見かけ密度が小さいと塗膜の平滑性、外観が損なわれ、見かけ密度が大きいと設定膜厚より膜厚が小さく、作業性が損なわれる（比較例5および6）ことがわく
10 かる。

しかし、実施例1～4では、塗膜外観、耐屈曲性、耐汚染性、耐候性に優れていることがわかる。

実施例5

15 搅拌翼、冷却管、温度計を備えた内容量1リットルの四つ口フラスコに、合成例1でえられたVdF系共重合体の水性分散液500gを仕込み、これに前記JS2を樹脂固形分に対して0.5重量%添加した。搅拌下に水浴中で加温し、槽内の温度が80℃に達したところで、メタクリル酸メチルモノマー185gおよび連鎖移動剤としてのn-ラウリルメルカプタン0.1gを前記JS2の0.5重量%水溶液で乳化したエマルジョンを1時間かけて滴下した。直後に、過硫酸アンモニウムの2重量%水溶液1mlを添加し反応（シード重合）を開始した。反応開始後3時間後に、槽内の温度を85℃に上げ、1時間保持した後冷却し、300メッシュの金網で濾過して青白色のシード重合体の水性分散液をえた。この水性分散液を70℃の焼成室中に、1.1mm径のノズルを通して、2kg/Hの速度で供給し乾燥（スプレ

ードライ) 後回収し、表 3 に示す性状の粉体をえた。この粉体を用いて実施例 1 と同様の方法により静電塗装を行ない塗膜評価を行なった。結果を表 3 に示す。

実施例 6 ~ 12、比較例 7 ~ 10

5 実施例 5において、VdF 系共重合体の水性分散液、アクリルモノマー組成、n-ラウリルメルカプタンを表 3 に示すように変更したこと以外は実施例 5 と同様の方法により、表 4 に示したような性状の粉体をえ、同じ条件により静電塗装を行ない、えられた塗膜について塗膜評価を行なった。結果を表 3 に示す。

比較例 1 1

内容積 1 リットルの耐圧反応器に、t-ブタノール 5 2.3 g、シクロヘキシリルビニルエーテル 5.3 g、イソブチルビニルエーテル 3.0 g、ヒドロキシブチルビニルエーテル 8.3 g、炭酸カリウム 3.3 g および AIBN を 0.23 g 仕込み、液体チッ素により固化、脱気し、溶存酸素を除去する。この後 CTFE 16.7 g を圧入し、昇温して 65℃で 10 時間かけて反応した。冷却後残留モノマーを留去し、溶液を回収、60℃で減圧下に分散媒を留去した後、マイクロハンマーミル (1 KA) でドライアイスと共に粉碎し、200 メッシュの標準ふるいで選別し、平均粒子径 4.7 μm の粉体をえた。この粉体 100 重量部に対して、ε-カプロラクタムブロックイソシアネート 1.5 重量部をドライブレンドして粉体塗料用組成物とし、実施例 5 と同様の方法により塗膜評価を行なった。結果を表 3 に示す。

比較例 1 2 および 1 3

実施例 5において、VdF 系共重合体の水性分散液を

使用せず、表 3 に示したアクリルモノマーを仕込んだこと以外は、同じ条件により水性分散液をえた。前記と同様にスプレードライによって粉体塗料化し、実施例 5 と同様の方法により塗膜評価を行なった。結果を表 3 に示す。

比較例 14 および 15

実施例 5 でえられたシード重合体の水性分散液を、
25 °C で凍結凝析、その後 80 °C にて、真空乾燥した。
この一部を溶融固化した樹脂をマイクロハンマーミルで
10 ドライアイスと共に粉碎、標準ふるいで選別し、平均粒子径 1.06 μm のパウダーをえた（これを比較例 14 とする）。また、同様の方法により凍結凝析した水性分散液を凍結乾燥し、62.5 メッシュのふるいで選別し、平均粒子径 0.9 μm のパウダーをえた（これを比較例 15 とする）。いずれも、実施例 5 と同様の方法により塗膜評価を行なった。ただし、耐屈曲性、耐汚染性、耐候性についての評価は行なわなかった。結果を表 3 に示す。

実施例 13

20 表 3 に示す組成でえられた粉体 100 重量部に対して
ε-カプロラクタムイソシアネート 5 重量部をドライブレンジし、粉体塗料用組成物をえ、実施例 5 と同様の方法により塗膜評価を行なった。結果を表 3 に示す。

実施例 14

25 実施例 5において、アクリルモノマーと共に水に分散した酸化チタン タイベーク CR 90（石原産業（株）
製）160 重量部を添加したこと以外は同様にシード重合を行なった。えられた水性分散液を実施例 5 と同様の

方法により乾燥して粉体をえ、実施例 5 と同様の方法により塗膜評価を行なった。ただし、透明性については、目視（実施例 1 と同じ方法）により、光沢については、光沢計（スガ試験器）を用いて、 60° の反射率を測定⁵した。結果を表 3 に示す。

		差 増 減																		
		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	7	8	9	10	11	12	13	14	15
用いたいVDF系共重合体の合成功番号		1	9	10	1	1	8	1	1	1	1	1	1	8	1	—	—	1	1	
VDF系共重合体100重量部に対するアクリルモノマー(重量部)	MMA	100	100	100	100	100	11	360	90	80	100	42	42	9	350	—	90	70	100	
—	BA	—	—	—	—	—	—	40	—	—	—	—	—	—	70	—	—	30	—	
—	GMA	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	t-BMA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	10	—	
検化チタン(重量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
n-ラウリルカルボブタン(96対モノマー)	0.1	0.1	0.1	0.01	0.01	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	—	6.0	0.1	0.1	—	0.1	0.1	0.1	
粉体の軟化温度(℃)	70	72	70	76	67	107	80	69	67	73	59	45	120	73	47	102	54	70	70	
MMA系共重合体のMw($\times 10^4$)	20	19	20	49	20	18	19	20	20	20	不 ^a	0.9	17	22	—	19	19	20	20	
粉体を構成する粒子の平均粒子径(μm)	82	86	84	82	88	73	85	84	85	73	76	83	71	87	47	85	82	106	9.9	
粉体の見かけ密度(g/ml)	0.58	0.53	0.55	0.58	0.56	0.59	0.42	0.59	0.65	0.95	0.56	0.57	0.61	0.40	0.25	0.43	0.41	0.24	0.69	
塗膜外観	平滑性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	(凹凸)	(泡込み)	
耐屈曲性(mm)	2	2	2	2	3	4	4	3	3	2	3	4	4	3	2	6	4	6	10	
耐汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	—		
耐候性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	—		
膜厚(μm)	65	63	58	61	64	64	67	65	63	68	71	64	64	63	65	(凹凸)	27	—		

なお、表3において、粉体の軟化温度は、アルミ板上に50μm厚に粉体塗料用組成物を塗布し、これを真空乾燥器内で25℃から150℃まで1℃/minで昇温したときに、パウダーが、再分散しなくなる最低温度を測定し軟化温度とした。

また、表3における略号はつきのものを示す。

MMA：メタクリル酸メチル

BA：アクリル酸n-ブチル

GMA：メタクリル酸グリシジル

10 t-BMA：メタクリル酸t-ブチル

表3の結果から明らかなように、MMA系共重合体の分子量が50万以上であれば、成膜性がなくなり（比較例7）、MMA系共重合体の分子量が低すぎると耐屈曲性がわるくなる（比較例8）。また、MMA系共重合体のVdF系共重合体に対する割合が低いと塗膜外観、耐屈曲性がわるくなり（比較例9）、割合が高いと、外観および耐候性が低下する（比較例10）。またCTFE系樹脂では耐屈曲性、耐汚染性がわるくなる（比較例11）。またMMA系共重合体では耐候性、耐汚染性がわるくなる（比較例12および13）。また粉体の平均粒子径が大きくなると塗膜の平滑性が失われ（比較例14）、小さくなると泡などがかみやすくなる（比較例15）。

産業上の利用可能性

25 本発明の粉体塗料用組成物は、顔料分散性がよく、えられる塗膜は耐候性、外観、耐汚染性に優れ、とくに耐屈曲性は著しく優れたものであり、後加工性が要求され

る P C M などの用途にとくに好適に用いられる。

請求の範囲

1. 融点が150℃以下、結晶化度が35%以下および重量平均分子量が $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ であるフッ化ビニリデン系共重合体100重量部と
5 ガラス転移点が110℃以下および重量平均分子量が $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ であるメタクリル酸メチル系共重合体10～400重量部とを含む粉体からなり、該粉体を構成する粒子の平均粒子径が1～100μmおよび該粉体の見かけ密度が0.2～1g/m³であることを特徴とする粉体塗料用組成物。
2. 前記粉体が、フッ化ビニリデン系共重合体の粒子100重量部を含む水性分散液中において、該粒子にメタクリル酸メチルと共に重合が可能な単量体とメタクリル酸メチルとの単量体混合物10～400重量部をシード重合してえられる粉体であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の粉体塗料用組成物。
15
3. 前記フッ化ビニリデン系共重合体が、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体とフッ化ビニリデンとの共重合体からなることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の粉体塗料用組成物。
20
4. 前記フッ化ビニリデン系共重合体中のフッ化ビニリデンの含有率が、60モル%以上であることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の粉体塗料用組成物。
25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03671

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl ⁶ C09D5/03, C08L27/16, C08L33/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int. Cl ⁶ C09D5/03, C08L27/16, C08L33/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1996 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1996		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 4-227743, A (Atochem North America, Inc.), August 17, 1992 (17. 08. 92), Claim; paragraph 0030 & EP, 456018, A1 & US, 5177150, A	1 - 4
A	JP, 50-116582, A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), September 11, 1975 (11. 09. 75), Claim (Family: none)	1 - 4
P	JP, 8-183925, A (NKK Corp.), July 16, 1996 (16. 07. 96), Claim; paragraphs 0009, 0011 (Family: none)	1 - 4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"B" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		
Date of the actual completion of the international search February 10, 1997 (10. 02. 97)		Date of mailing of the international search report February 25, 1997 (25. 02. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))
Int.Cl' C09D5/03, C08L27/16, C08L33/12

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))
Int.Cl' C09D5/03, C08L27/16, C08L33/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国实用新案公報 1926年～1996年
日本国公開実用新案公報 1971年～1996年
日本国登録実用新案公報 1994年～1996年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J.P. 4-2277443, A (アトケム・ノース・アメリカ・インコーポレイテッド) 17. 8月. 1992 (17. 08. 92). 特許請求の範囲. 段落0030 & E.P. 456018, A1 & U.S. 5177150, A	1-4
A	J.P. 50-116582, A (吳羽化学工業株式会社) 11. 9月. 1975 (1 1. 09. 75). 特許請求の範囲. ファミリーなし	1-4
P	J.P. 8-183925, A (日本鋼管株式会社) 16. 7月. 1996 (16. 0 7. 96). 特許請求の範囲. 段落0009, 段落0011.	1-4

C欄の続きにも文献が例挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「B」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたものの
- 「L」優先権主張に既義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 10.02.97	国際調査報告の発送日 25.02.97
国際調査機関の名称及びて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 原田 陸興 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3458

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP96/03671

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一節の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	ファミリーなし	

[Send to Printer](#) [Close Window](#)

Search result: 1 of 1

(WO/1995/020003) THERMOSET COVERING COMPOSITION[Biblio. Data](#) [Description](#) [Claims](#) [National Phase](#) [Notices](#) [Documents](#)**Latest published bibliographic data****Publication No.:** WO/1995/020003**I International Application No.** PCT/EP1995/000172**Publication Date:** 27.07.1995**International Filing Date:** 18.01.1995**Int. Class.⁸:** C08G 18/62, C08G 18/80, C09D 175/04.**Applicant:** BASF LACKE + FARBEN AG NOF CORPORATION MORIYA, Joichi MARUYAMA, Fumi SHIBATO, Kishio BETZ, Peter.**Inventor:** MORIYA, Joichi MARUYAMA, Fumi SHIBATO, Kishio BETZ, Peter.**Priority Data:** 6/005937 24.01.1994 JP**Title:** (EN) THERMOSET COVERING COMPOSITION
(FR) COMPOSITION DE VOILE PROTECTEUR THERMODURCI**Abstract:** (EN) To provide compositions with which paints which have excellent acid resistance and scratching resistance, and with which a poor appearance can be avoided, can be obtained. A thermoset covering composition comprised of (A) vinyl based copolymer comprised of lactone modified acrylic monomer and other monomer, (B) blocked polyisocyanate compound which has been reacted with a mixture of malonic acid ester and acetoacetic acid ester, and (C) alkyl etherified amino resin.

(FR) Cette invention concerne des compositions qu'on peut utiliser avec des peintures présentant une excellente résistance aux acides et aux éraflures, et qui donnent un bon aspect au produit fini. Cette composition de voile protecteur thermodurci est formée (A) d'un copolymère à base de vinyle comportant un monomère acrylique modifié par lactone et un autre monomère, (B) d'un composé de polyisocyanate séquéncé qu'on a fait réagir avec un mélange d'ester d'acide malonique et d'ester acetoacétique, et (C) d'une résine aminique étherifiée par alkyle.

Designated States: AU, CA, CN, KR, US, AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE.

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification 6 : C08G 18/62, 18/80, C09D 175/04 // (C09D 175/04, 161:20)	A1	(11) International Publication Number: WO 95/20003 (43) International Publication Date: 27 July 1995 (27.07.95)
(21) International Application Number: PCT/EP95/00172		(81) Designated States: AU, CA, CN, KR, US, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) International Filing Date: 18 January 1995 (18.01.95)		
(30) Priority Data: 6/005937 24 January 1994 (24.01.94) JP		Published <i>With international search report. Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i>
(71) Applicants (for all designated States except US): BASF LACKE + FARBEN AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE). NOF CORPORATION [JP/JP]; 20-3, Shimokurata-cho, Totika-ku, Yokohama-City, Kanawaga (JP).		
(72) Inventors; and		
(75) Inventors/Applicants (for US only): MORIYA, Joichi [JP/JP]; 473, Shimokurata-cho, Totika-ku, Yokohama-City, Kanagawa (JP); MARUYAMA, Fumi [JP/JP]; Sky Heights Apartment 302, 2/30, Kamikurata-cho, Totika-ku, Yokohama-City, Kanagawa (JP); SHIBATO, Kishio [JP/JP]; 6-2, Katibuki, Kanazawa-ku, Yokohama-City, Kanagawa (JP); BETZ, Peter [DE/DE]; Langestrasse 82, D-48165 Münster (DE).		
(74) Agent: MÜNCH, Volker; BASF Lacke + Farben AG, Patente/Lizenzen/Dokumentation, Postfach 6123, D-48136 Münster (DE).		
(54) Title: THERMOSET COVERING COMPOSITION		
(57) Abstract		To provide compositions with which paints which have excellent acid resistance and scratching resistance, and with which a poor appearance can be avoided. A thermoset covering composition comprised of (A) vinyl based copolymer comprised of lactone modified acrylic monomer and other monomer, (B) blocked polyisocyanate compound which has been reacted with a mixture of malonic acid ester and acetoacetic acid ester, and (C) silyl etherified amino resin.

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AT	Austria	GB	United Kingdom	MR	Mauritania
AU	Australia	GE	Georgia	MW	Malawi
BB	Barbados	GN	Guinea	NE	Niger
BE	Belgium	GR	Greece	NL	Netherlands
BF	Burkina Faso	HU	Hungary	NO	Norway
BG	Bulgaria	IE	Ireland	NZ	New Zealand
BJ	Benin	IT	Italy	PL	Poland
BR	Brazil	JP	Japan	PT	Portugal
BY	Belarus	KE	Kenya	RO	Romania
CA	Canada	KG	Kyrgyzstan	RU	Russian Federation
CF	Central African Republic	KP	Democratic People's Republic of Korea	SD	Sudan
CG	Congo	KR	Republic of Korea	SE	Sweden
CI	Switzerland	KZ	Kazakhstan	SI	Slovenia
CI	Côte d'Ivoire	LK	Lao People's Democratic Republic	SK	Slovakia
CM	Cameroon	LU	Luxembourg	SN	Senegal
CN	China	LV	Latvia	TD	Chad
CS	Czechoslovakia	MC	Monaco	TG	Togo
CZ	Czech Republic	MD	Republic of Moldova	TJ	Tajikistan
DE	Germany	MG	Madagascar	TT	Trinidad and Tobago
DK	Denmark	ML	Mali	UA	Ukraine
ES	Spain	MN	Mongolia	US	United States of America
FI	Finland			UZ	Uzbekistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

Thermoset covering composition**Industrial Field of Application**

This invention concerns thermoset covering compositions and, more precisely, it concerns thermoset covering compositions which are ideal for clear coat paints for top-coat painting for forming paint films on automobiles, for example, which, in particular, have excellent acid resistance and scratching resistance.

10

Prior Art

In recent years, two-coat one-bake systems in which a base coat paint in which a coloring agent, such as a colored pigment or a metallic pigment for example, has been compounded and a clear coat paint which does not contain a coloring agent, or which contains only a trace amount of coloring agent, are painted over each other using a wet on wet system, and both paints are heated and hardened at the same time, have generally been adopted for top-coat painting on the outer panels of automobiles, and a paint film with a very high sense of gloss and a high degree of smoothness is obtained in this way.

However, paints films which have such an excellent appearance, with the preference of darker colors in recent years, reveal water spotting due to acid rain which has now become a problem for society and scratching which is produced when car washing, and there is a strong demand for these problems to be resolved.

The use of hydroxy group containing acrylic based copolymers, blocked polyisocyanate compound and alkyl etherified amino resins to improve thermoset resin compositions with which paint films which have excellent acid resistance and scratch resistance can be obtained have been disclosed in Japanese Patent Kokai H2-242867 and Japanese Patent Kokai H3-172368 as means of improving upon these points.

10 However, with such resin compositions, there is no invention in the vinyl based copolymer and blocked polyisocyanate compound and so the scratching resistance is inadequate.

15 Furthermore, thermoset resin compositions with which paint films which have excellent scratching resistance are obtained by combining polyisocyanate compounds and acrylic based copolymers which have soft segments have been disclosed in Japanese Patent Kokai
20 H2-305873.

However, these resin compositions are comprised of just the abovementioned acrylic based copolymers and polyisocyanate compounds and so in those cases where the base coat paint is an alkyl etherified amino resin 5 thermoset type paint the appearance of the paint film with two-coat one-bake painting is inadequate.

Moreover, thermoset resin compositions with which paint films which have excellent scratching resistance 10 and excellent staining resistance are obtained by combining vinyl based copolymers which have soft segments, alkyl etherified amino resins and blocked polyisocyanate compounds have been disclosed in Japanese Patent Kokai H1-158079.

15 However, with these resins again, acetoacetic acid ester alone, for example, is used for the blocking agent of the blocked polyisocyanate compound and so yellowing on baking and compatibility cannot be balanced.

20

Problems to be Resolved by the Invention

The aim of this present invention is to resolve the problems of the past as indicated above and so provide thermoset covering compositions with which 25 paint films which have excellent acid resistance and scratching resistance are obtained, with which paint films with a satisfactory appearance can be obtained using two-coat one-bake painting, and with which failure of the appearance of the paint film due to

yellowing at the time of baking or compatibility can be prevented.

Means of Resolving These Problems

5 As a result of thorough research carried out with a view to developing paint compositions for top coat clear coat purposes which form paint films which have none of the abovementioned problems, which have excellent paint film physical and chemical performance,
10 and which have excellent scratching resistance and acid resistance without loss of brilliance, smoothness or yellowing resistance for example, with two-coat one-bake systems, the inventors have discovered that the abovementioned aims can be realized with thermoset
15 covering compositions in which a specified vinyl based copolymer, polyisocyanate compound which has been blocked with specified active methylene groups, and alkyl etherified amino resin form the essential components, and the invention is based upon this
20 discovery.

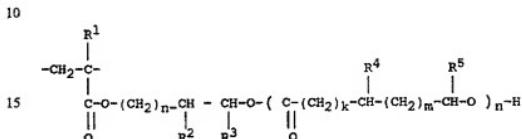
That is to say, the present invention provides the following thermoset covering compositions:

(1) Thermoset covering composition, characterized in
25 that it contains:
(A) 40 - 80 percent by weight of a vinyl based copolymer in which the structural units represented by general formula [1] account for 5 - 60 percent by

weight of the vinyl based copolymer, and which has a hydroxy group value of 60 - 200 mg KOH/gram,

- (B) 10 - 40 percent by weight of blocked polyisocyanate compound for which a polyisocyanate compound 5 has been reacted with malonic acid ester and acetoacetic acid ester, and
- (C) 5 - 30 percent by weight of alkyl etherified amino resin.

General Formula [1]



[1]

20 (In this formula, R¹, R², R³ and R⁴ represent hydrogen atoms or methyl groups, R⁵ represents a hydrogen atom or alkyl group of carbon number 1 - 3, n is an integer of value 0 - 2, k is an integer of value 0 - 3, m is an integer of value 0 - 3 and n is an integer of value 25 1 - 5, and the sum of k and m is not more than 3.)

25 (2) Thermoset covering composition as in (1) above wherein the vinyl based copolymer (A) has a weight average molecular weight of 4000 - 40000, a glass transition temperature of -30 - +60°C, and an acid 30 value of 0 - 40 mg KOH/gram.

(3) Thermoset covering composition as in (1) or (2) above wherein, in the blocked polyisocyanate compound (B), 5 - 95 mol.% of malonic acid ester and

95 - 5 mol.% of acetoacetic acid ester are reacted with the polyisocyanate compound.

(4) Thermoset covering composition as in (1), (2) or (3) above wherein, in the blocked polyisocyanate compound (B), the polyisocyanate compound which is reacted with the malonic acid ester and acetoacetic acid ester is aliphatic and/or alicyclic polyisocyanate compound.

(5) Thermoset covering composition and in (1), (2), (3) or (4) above wherein the alkyl etherified amino resin (C) is a melamine resin which has been etherified with alkyl groups of carbon number 1 - 6.

The vinyl based copolymer which is used as the (A) component in a thermoset covering composition of this present invention is a vinyl based copolymer which contains 5 - 60 percent by weight of structural units which can be represented by the aforementioned general formula [1], and it contains 40 - 95 percent by weight of structural units originating from other monomers, and it has a hydroxy group value of 60 - 200 mg KOH/gram. Such a vinyl based copolymer (A) can be obtained, for example, by the copolymerization (with two components or more than two components) of lactone modified acrylic monomers for which lactone has been added to a hydroxy group containing acrylic monomer, and other monomers which can be polymerized along with these monomers.

Examples of hydroxy group containing acrylic monomers include 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, hydroxypropyl (meth)acrylate and hydroxybutyl (meth)acrylate, and examples of lactones include 5 ϵ -caprolactone, β -methyl- δ -valerolactone, γ -valerolactone, δ -valerolactone, δ -caprolactone, γ -caprolactone, β -propiolactone and γ -butyrolactone.

The lactone modified acrylic monomer can be 10 manufactured by adding 1 - 5 mol of lactone to 1 mol of the abovementioned hydroxy group containing acrylic monomer. If, in this case, more than 5 mol of lactone are added, solvent resistance after paint film formation becomes poor and this is undesirable. The 15 method of addition in which ϵ -caprolactone is reacted in the presence of a catalyst with the hydroxy group containing acrylic monomer, as shown for example in Japanese Patent Kokai 63-118317, or other known methods, can be adopted.

20 Furthermore, commercial products such as, for example, Burakuseru (trade name) made by the Daisseru Kagaku Kogyo (Co.), and TONE (trade name) made by the Union Carbide Co. can be used for the lactone modified acrylic monomer.

On the other hand, C₁ - C₁₈ alkyl or cycloalkyl esters of (meth)acrylic acid, such as methyl (meth)-acrylate, ethyl (meth)acrylate, propyl (meth)acrylate, 5 n-butyl (meth)acrylate, 1-butyl (meth)acrylate, t-butyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, cyclohexyl (meth)acrylate, n-octyl (meth)acrylate, lauryl (meth)-acrylate, dodecyl (meth)acrylate, stearyl (meth)acrylate and cyclohexyl (meth)acrylate, styrene 10 and styrene derivatives, and vinyl based monomers such as acrylonitrile, acrylamide, vinyltoluene, vinyl acetate, glycidyl methacrylate, acrylic acid and methacrylic acid, can be cited as other monomers which can be copolymerized with the lactone modified acrylic 15 monomer.

The vinyl based copolymer (A) in this present invention is obtained by copolymerizing these components, and this can be achieved using known 20 methods of polymerization, such as solution polymerization, non-aqueous dispersion polymerization and bulk polymerization for example, as the method of polymerization, and solution polymerization is especially desirable.

In this case, the polymerization is carried out in 25 such a way that the vinyl based copolymer obtained contains 5 - 60 percent by weight of structural units which can be represented by the general formula [1] and 40 - 95 percent by weight of structural units

originating from the other monomer. If the content of structural units represented by general formula [1] is less than 5 percent by weight then the scratching resistance of the paint film becomes inadequate, and if 5 it exceeds 60 percent by weight then the paint film hardness becomes inadequate, and the staining resistance falls, and this is undesirable.

Furthermore, the monomer composition is decided in 10 such a way that the vinyl based copolymer (A) has a hydroxy group value of 60 - 200 mg KOH/gram. If the hydroxy group value is less than 60 mg KOH/gram then sufficient crosslinking points with the (B) component and the (C) component are not obtained, and this has an 15 adverse effect on the solvent resistance of the paint film. On the other hand, if the hydroxy group value exceeds 200 mg KOH/gram then a hard and brittle paint film is obtained and the flex resistance becomes inadequate.

20

The method in which ϵ -caprolactone is subjected to ring opening polymerization in the presence of a catalyst on a vinyl based resin, such as acrylic polyol resin for example, as disclosed, for example, in 25 Japanese Patent Kokai 48-66194, can also be used as another method for the manufacture of the vinyl based copolymer (A). In this case the ring opening polymerization is carried out in such a way that the hydroxy group value and the proportion of structural

units of general formula [1] are within the aforementioned ranges.

Furthermore, it is desirable that the vinyl based
5 copolymer (A) should have a weight average molecular
weight of 4000 - 40000, a glass transition temperature
of -30 - +60°C, and an acid value of
0 - 40 mg KOH/gram. In those cases where the weight
average molecular weight is below the abovementioned
10 range, this has an adverse effect on the weather
resistance of the paint film, and if it exceeds the
abovementioned range then the appearance becomes poor.
Furthermore if the glass transition temperature is
below the abovementioned range then the hardness of the
15 paint film becomes inadequate, and if it exceeds the
abovementioned range then the scratching resistance
falls. Moreover, the appearance becomes poor when the
acid value exceeds the abovementioned range.

20 The blocked polyisocyanate which is used for the
(B) component in a thermoset covering composition of
this present invention is a material in which a
polyisocyanate compound has been blocked by reacting
beforehand with malonic acid ester and acetoacetic acid
25 ester, and it is used with a view to improving the acid
resistance and the scratching resistance.

Hexamethylene diisocyanate, trimethylhexamethylene
diisocyanate, isophorone diisocyanate, hydrogenated

diphenylmethane diisocyanate, and cyanurate derivatives such as hydrogenated xylylene diisocyanurate, biuret derivatives and non-yellowing type polyisocyanate compounds such as those of the adduct type are 5 preferred for the polyisocyanate compound which is used for the blocked polyisocyanate compound (B).

Examples of the malonic acid esters which are pre-reacted as blocking agents for these polyisocyanate 10 compounds include, for example, the malonic acid esters which have alkyl groups of carbon number 1 - 4, such as malonic acid dimethyl ester, malonic acid diethyl ester, malonic acid dipropyl ester, malonic acid diisopropyl ester, malonic acid dibutyl ester, malonic acid 15 methyl methyl ethyl ester, malonic acid methyl propyl ester, malonic acid methyl butyl ester, malonic acid ethyl propyl ester and malonic acid ethyl butyl ester.

Acetoacetic acid esters which have alkyl groups of carbon number 1 - 4, such as methyl acetoacetate, ethyl 20 acetoacetate, propyl acetoacetate, isopropyl acetoacetate, butyl acetoacetate, isobutyl acetoacetate and t-butyl acetoacetate for example, can be cited for the acetoacetic acid ester which forms the other blocking agent.

The blocked polyisocyanate compound is obtained by reacting the polyisocyanate compound with a mixture of 5 - 95 mol.% malonic acid ester and 95 - 5 mol.% aceto-acetic acid ester until there are no free isocyanate

groups remaining at all. If the amount of malonic acid ester is less than 5 mol.% and the amount of acetoacetic acid ester is in excess of 95 mol.% this has an adverse effect in the yellowing properties on 5 baking and results in a worsening of the appearance of the paint film. On the other hand, if the amount of malonic acid ester exceeds 95 percent by weight and the amount of acetoacetic acid ester is less than 5 percent by weight then the compatibility with the vinyl based 10 copolymer (A) is reduced, resulting in a worsening of the appearance, and both of these cases are undesirable.

The alkyl etherified amino resin which is used for 15 the (C) component in a thermoset covering composition of this present invention is an amino resin which has been alkyl etherified, and it is compounded with a view to conformability with a wet on wet painting system.

The alkyl etherified amino resin (C) can be 20 manufactured by methylating an amino resin, such as a melamine, benzoguanamine, glycolyl, cyclohexylguanamine or urea resin for example, and then etherifying the product with an alkanol of carbon number 1 - 6 or cyclohexanol. Butyl etherified melamine resin, methyl 25 etherified melamine resin, and butyl and methyl mixed etherified melamine resin, for example, can be cited as alkyl etherified amino resins of this type. Furthermore, commercial alkyl etherified amino resins such as Saimeru and Maikooto made by Mitsui Cyanamid

(Co.), Yuuban made by Mitsui Toatsu Kagaku (Co.) and Suupaabekkamin made by Dainippon Ink Kagaku Kogyo (Co.) (all of these are trade names), for example, can also be used.

5

The thermoset covering compositions of this present invention contain, as mentioned above, 40 - 80 percent by weight of the vinyl based copolymer (A), 10 - 40 percent by weight of the blocked polyisocyanate compound (B) and 5 - 30 percent by weight of the alkyl etherified amino resin (C).

In those cases where the vinyl based copolymer (A) content is less than 40 percent by weight the improvements in scratching resistance and flexibility 15 are inadequate, and when it exceeds 60 percent by weight the crosslink density of the hardened paint film is reduced and the water resistance and solvent resistance are inadequate.

Furthermore, in those cases where the 20 polyisocyanate compound (B) content is less than 10 percent by weight the acid resistance is inadequate, and when it exceeds 40 percent by weight the yellowing on baking properties and appearance become poor.

Moreover, when the alkyl etherified amino resin 25 (C) content is less than 5 percent by weight the appearance becomes poor when the base coat paint and the clear coat paint are painted on one another with a wet on wet system and heated and hardened at the same

time, and if it exceeds 30 percent by weight the acid resistance falls.

The thermoset covering compositions of this present invention can be mixed in the usual way by compounding the components (A) - (C) in the proportions indicated above using the usual means for mixing paints.

The thermoset covering compositions of the present invention obtained in this way can be used as top-coat paints, and in this case they may take the form of a clear coat paint or that of a colored paint which contains pigment. The compositions of this present invention can also be compounded with organic solvents, pigments and other paint additives for example, as required, in addition to the components (A) - (C).

Hydrocarbon based solvents such as hexane, heptane, octane, toluene and xylene; alcohol based solvents such as methyl alcohol, ethanol, isopropanol, butanol, amyl alcohol, 2-ethylhexyl alcohol and cyclohexanol; ether based solvents such as hexyl ether, dioxane, ethylene glycol mono-methyl ether, ethylene glycol mono-ethyl ether, ethylene glycol mono-butyl ether, ethylene glycol di-ethyl ether and diethylene glycol mono-butyl ether; ketone based solvents such as methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, cyclohexanone and isophorone; ester based solvents such as ethyl acetate, butyl acetate, amyl acetate, ethylene

glycol mono methyl ether acetate and diethylene glycol mono-ethyl ether acetate; and aromatic petroleum derivatives such as Sorubesso #1000 and Sorubesso #1500 (made by the Shell Chemical Co.) for example can be 5 used for the organic solvent, and they should be solvents in which the composition of this present invention can be dissolved or dispersed.

Other paint additives include, for example, paint 10 surface adjusting agents, viscosity adjusting agents, ultraviolet absorbers, light stabilizers and hardening catalysts for example.

Moreover, metallic pigments, such as aluminum powder or mica powder, and colored pigments, can be 15 cited as pigments.

In those cases where the thermoset covering compositions of this present invention are used as clear coat top coat paints, the surface of the object 20 which is to be painted is painted with primer and painted with an under-coat paint by electrodeposition painting for example, and then intermediate coat painting is carried out, as required, and then the paint for the top coat base coat is painted on and the 25 thermoset covering composition of this present invention is painted over this. In this case, the resin composition of this present invention may be painted after hardening the top coat base coat paint film, but it is preferably used in a two-coat one-bake

system where the resin composition of this present invention is painted over the top without hardening the top coat base coat paint film or with this paint film in a semi-hardened condition, and then baked at the 5 same time as the base coat paint film.

The baking conditions preferably involve heating for a period of 10 - 60 minutes to 80 - 180°C.

Examples of objects to be painted include metal 10 surfaces, such as sheets of iron, steel, aluminum, zinc, alloys of these materials and surface treated sheets where these metals sheets have been subjected to iron phosphate treatment, zinc phosphate treatment or chromate treatment for example, plastic surfaces, such 15 as polyurethane, polypropylene and polycarbonate surfaces for example, and timber surfaces.

The materials generally used on metal, plastic or timber surfaces can be used as the primer paints, 20 electro-deposition paints and intermediate coat paints for example, and as the top coat base coat paints.

Paints of this type include paints which contain nitrocellulose modified acrylic lacquers, cellulose acetate butyrate modified acrylic lacquers, acrylic 25 urethanes and polyester urethanes, and paints in which amino acrylic based resins, amino alkyd based resins and amino polyester based resins, for example, form the main vehicle component.

No particular limitation is imposed upon the form of the paint, and it can be used in any paint form, such as an organic solvent type, non-aqueous dispersion type, aqueous solution type aqueous dispersion type, 5 powder paint or a high-solid type, for example.

Effect of the Invention

A thermoset covering composition of this present invention contains the aforementioned components (A) - 10 (C) and so paint films which have excellent acid resistance and scratching resistance can be obtained and, moreover, even when two-coat one-bake painting is used, a paint film of satisfactory appearance is obtained, a poor appearance caused by yellowing during 15 baking or incompatibility being prevented.

Illustrative Examples

The invention is described below in more detail by means of illustrative examples and comparative 20 examples. Moreover, when there is no indication to the contrary, "parts" and "%" signify "parts by weight" and "percent by weight" respectively.

Preparation of a Base Coat Paint

25 Styrene (150 parts by weight), 280 parts by weight of methyl methacrylate, 400 parts by weight of butyl methacrylate, 150 parts by weight of 2-hydroxyethyl methacrylate and 20 parts by weight of acrylic acid were copolymerized in xylene, using

azobisisobutyronitrile as polymerization initiator, and an acrylic resin solution of residue on heating 50 wt.% was obtained. The weight average molecular weight according to gel permeation chromatography (calculated as polystyrene) was 32000. A base coat paint was prepared with the composition shown in Table 1 using this acrylic resin solution.

Table 1

10

	Name of Ingredient	Amount Compounded (parts by weight)
15	Acrylic resin solution	140
	Amino resin solution	*1 50
	CAB resin solution	*2 25
15	Titanium oxide	*3 100
	Ultraviolet absorber	*4 10
	Light stabilizer	*5 5
20	Leveling agent solution	*6 3

Notes for Table 1

- *1 Trade name Yuuban 20SE (butylated melamine resin), made by Mitsui Toatsu Kagaku (Co.)
- 25 *2 A 20 wt.% butyl acetate solution of CAB381-2 (trade name, cellulose acetate butyrate resin) made by the Eastman Co.
- *3 Trade name JR602, made by Teikoku Kako (Co.)

- *4 A 10 wt.% xylene solution of Tinuvin 900 (trade name), made by the Ciba Geigy Co.
- *5 A 20 wt.% xylene solution of Sanooru LS292 (trade name), made by Mitsui (Co.)
- 5 *6 A 20 wt.% xylene solution of Modaflow (trade name), made by the Monsanto Co.

Next, this base coat paint was diluted using a thinner comprising 50 parts by weight of toluene, 30 parts by weight of butyl acetate and 20 parts by weight 10 of isobutyl alcohol so as to establish a viscosity of 13 seconds (20°C) with a Ford Cup No.4.

Preparation of Vinyl Based Polymers

Example of Manufacture 1

15 A reactor was fitted with a thermometer, a thermostat, a stirrer, a reflux condenser and a dropping funnel and 30 parts of xylene and 25 parts of n-butanol were then introduced into the reactor and the temperature was raised to, and maintained at, 115°C, 20 with stirring, and a mixture of 20 parts [sic] of polymerization initiator and 100 parts of monomer as shown in Table 2 was added dropwise at a constant rate over a period of 2 hours using the dropping funnel. After the drip feed had been completed, the temperature 25 was maintained at 115°C for 1 hour and the stirring was continued, and then 0.2 parts of additional catalyst t-butylperoxy 2-ethylhexanoate were added. Then, after the addition, the temperature was maintained at 115°C for 1 hour and the reaction was completed.

The hydroxy group containing vinyl based copolymer solution A1 so obtained was a clear solution with a uniform Gardener viscosity η of involatile fraction 60%. Furthermore, the weight average molecular weight 5 of the copolymer was 20000 and the hydroxy group value was 80.

Examples of Manufacture 2 - 8

The vinyl based copolymer solutions A2 - A8 were 10 obtained using the same procedure as in Example of Manufacture 1 except that the mixtures of monomers and polymerization initiator and the additional catalysts shown in Table 2 were used. The property values of the copolymer solutions obtained and the copolymers are 15 shown in Table 2.

Table 2

KEY <1>: Monomers and Polymerization Initiator (parts)
<2>: Property Values of the Vinyl Based Copolymer
<3>: Property Values of the Vinyl Based Copolymer
Solution

5

Notes for Table 2

*1,*2 Purakuseru FM-1 and FM2 (made by Daisseru Kagaku (Co.)) are monomers in which 1 mol or 10 2 mol respectively of ϵ -caprolactam has been added to 1 mol of 2-hydroxyethyl methacrylate.

*3 Calculated using the Fox equation.

*4 Measured by gel permeation chromatography (calculated as polystyrene).

15

Examples 1 - 6 and Comparative Examples 1 - 5

Clear paints were prepared with the formulations shown in Table 3 and Table 4 using the copolymer solutions obtained in Examples of Manufacture 1 - 8.

Table 3

		Example					
		1	2	3	4	5	6
(A)	Vinyl based copolymer solution	A.1 116.7 (70)	A.2 100.0 (60)	A.3 108.3 (65)	A.4 108.3 (55)	A.5 83.3 (50)	A.6 100.0 (60)
Component	HDI-1	#1 16.7 (10)					
(B)	Component	#2 #3 #4 #5 #6 #7	33.3 (20) #3 #4 #5 8.3 (5)	25.0 (15)	33.3 (20)	33.3 (20)	16.7 (10)
Component	HDI-2						
	HDI-3						
	HDI-4						
	HDI-5						
	IPDI-1						
	IPDI-2						
(C)	Saimaru 327	#8 16.7 (15)			16.7 (15)		
Component	Kooban 20HS	#9 28.6 (20)			28.6 (20)		
	Maikooce 508	#10 25.0 (20)			25.0 (20)		
Additives	Tinuvin 900 (10% xylene) #11	10.0 10.0	10.0 10.0	10.0 10.0	10.0 10.0	10.0 10.0	10.0 10.0
	Sanooru LS292 (10% xylene) #12	0.1 #13	0.1 0.1	0.1 0.1	0.1 0.1	0.1 0.1	0.1 0.1

Table 4

Parts, with the solid fraction (%) in brackets		Comparative Example				
		1	2	3	4	5
(A)	Vinyl based copolymer solution	A7 108.3 (65)	A4 100.0 (60)	A4 100.0 (60)	A8 116.7 (70)	A8 116.7 (70)
Component		#1				
(B)	HDI-1	#2				
Component	HDI-2	#3	25.0 (15)			
HDI-3		#4		33.3 (20)		
HDI-4		#5			33.3 (20)	
HDI-5		#6				
IPDI-1		#7				
IPDI-2					8.3 (5)	50.0 (30)
(C)	Saiteru 327	#8			27.8 (25)	
Component	Kooban 20HS	#9				
Naikooto 508		#10	25.0 (20)			
Additives	Tinuvin 900 (10% xylene) #11	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	Sancoru LS292 (10% xylene) #12	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Nodaflow		#13	0.1	0.1	0.1	0.1

Notes for Table 3 and Table 4

*1-*3 Blocked polyisocyanates (effective fraction 60%) obtained by reacting the isocyanate groups of the isocyanurate trimer of hexamethylene diisocyanate with diethyl malonate, ethyl acetoacetate, or a mixture of the two in the proportions shown in Table 5, until the free isocyanate groups had been completely eliminated.

10

Table 5

	Diethyl malonate (mol. %)	Ethyl acetoacetate (mol. %)
HDI-1	67	33
HDI-2	50	50
HDI-3	80	20
HDI-4	100	0
HDI-5	0	100

*6-*7 Blocked polyisocyanates (effective fraction

15 60%) obtained by reacting the isocyanate groups of the isocyanurate trimer of isophorone diisocyanate with diethyl malonate, ethyl acetoacetate, or a mixture of the two in the proportions shown in Table 6, until the free isocyanate groups had been completely eliminated.

20

Table 6

	Diethyl malonate (mol. %)	Ethyl acetoacetate (mol.%)
IPDI-1	33	67
IPDI-2	50	50

- *8 Imino group type methylated melamine resin,
5 involatile fraction 90%, made by Mitsui Cyanamid
(Co.)
- *9 n-Butylated melamine resin, involatile fraction
70%, made by Mitsui Toatsu Kagaku (Co.)
- *10 Imino group type butylated melamine resin,
10 involatile fraction 80%, made by Mitsui Cyanamid
(Co.).
- *11 Ultraviolet absorber, made by the Ciba Geigy Co.
- *12 Light stabilizer, made by Mitsui (Co.)
- *13: Leveling agent, made by the Monsanto Co.

15 Next, the clear coat paints of Table 3 and Table 4
were adjusted in terms of viscosity to 25 seconds (Ford
cup #4/20°C) with a thinner of composition Sorubesso
#150/n-butanol = 90 parts by weight/10 parts by weight.

20 Next, Akua No. 4200 (trade name, electro-
deposition paint, made by Nippon Yushi (Co.)) was
painted onto a zinc phosphate treated steel sheet so as
to provide a dry film thickness of 20 m and, after
hardening at 175°C for 20 minutes, Haiepiko No. 100
25 White (trade name, intermediate coat paint, made by
Nippon Yushi(Co.)) was painted on so as to provide a dry

film thickness of 40 μm and hardened at 140°C for 20 minutes.

The base coat paint of Table 1 was painted over this paint film with an air sprayer in such a way as to provide a dry film thickness of 15 μm and then, after drying for 3 minutes at room temperature, each of the paint solutions shown in Table 3 and Table 4 was painted on respectively with an air sprayer, and test specimens were obtained by heating to 140°C for 20 minutes and hardening. Moreover, for the scratching resistance tests, the clear coat paints were painted directly onto Haiepiko No.100 Black (trade name, intermediate coat paint, made by Nippon Yushi (Co.)) and test specimens were obtained by heating and hardening.

The paint film performances of the test specimens obtained were investigated. The results obtained are shown in Table 7.

Table 7

Example	Comparative Example					Properties
	1	2	3	4	5	
Appearance P&D Value	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.7
Scratching Resistance	○	○	○	○	○	○
Acid Resistance	○	○	○	○	○	○
Pencil Hardness	HB	F	H	2H	F	HB
Xylene Rubbing	○	○	○	○	○	○
Moisture Resistance	○	○	○	○	○	○
Accelerated Weathering	○	○	○	○	○	○
Yellowing	○	○	○	○	○	○

Notes for Table 7

*1 Appearance: Measured using a portable clear gloss meter PGD IV [made by the Tokyo Koden (Co.)].

*2 Scratching Resistance: Muddy water (JIS Z-8901-84,

5 a mixture of dust type 8/water/automobile window washer liquid = 1/10/2 as a ratio by weight) was coated with a brush onto the test sheet and then the test sheet was subjected to 10 seconds rotation at 150 rpm of a car washing brush in an
10 automatic car wash and then rinsed with water and cleaned. This operation was repeated twice and then the extent of scratching on the test sheet surface was measured in terms of the L* value using a color difference meter [CR-331 made by
15 Minolta Camera (Co.)]. The ΔL^* value was calculated using the following formula and the scratching resistance was evaluated with this value.

$$\Delta L^* = L^* \text{ value after test} - L^* \text{ value before test}$$

20 O: ΔL^* is less than 3.0.

A: ΔL^* is 3 or more but less than 5.

X: ΔL^* is 5 or more.

*3 Acid Resistance: 40 wt.% aqueous sulfuric acid
25 solution was applied as a 0.2 ml spot to the test sheet and rinsed off with water after being heated to 60°C for 15 minutes, and the spot was then assessed visually.

O: No anomaly.

X: A water mark was present.

*4 Pencil Hardness: The test sheet was subjected to pencil scratch tests in accordance with JIS K5400 ((1992) 8.4.2) in a constant temperature and constant humidity room at 20°C, 75% RH.

*5 Xylene Rubbing: The test sheet was fixed on a flat surface, a gauze which had been folded into 4 (3 cm x 3 cm) was soaked with about 5 cc of xylene and then rubbed back and forth five times with a load of 500 g/9 cm². After this, the gauze was removed and the state of the surface was examined after wiping off the xylene with another gauze.

O: No anomaly.

X: A fall in surface gloss and lightening occurred.

*6 Moisture Resistance: The specimen was left for 120 hours in a sealed container at a temperature of 50±1°C and relative humidity at least 98% and any swelling was observed, and an evaluation was made on the basis of the standards indicated below (JIS K5400 (1990) 9.2.2 Rotating System).

Good: No marked change was seen in the paint film.

25 A Poor: Swelling (diameter at least 0.2 mm) seen in the paint film

X Very Poor: Many swellings (diameter at least 0.2 mm) (3/cm) seen in the paint film

*7 Accelerated Weathering Properties: The samples were exposed for 3000 hours with a sunshine carbon arc lamp system (JIS K-5400 (1990) 9.8.1) and then they were examined visually in terms of gloss, change in color and spotting.

5 O: Painted surface virtually unchanged.

X: Water marks and color changes seen at the paint surface and a marked fall in gloss.

10 *8 Yellowing: The clear coat paint was painted to a fixed film thickness (40 μm) onto a base coat paint with a wet on wet system and then it was baked for 1 hour at 160°C and the state of yellowing of the paint film was observed.

15 O: Virtually no change to be seen in the paint film.

X: Marked yellowing of the paint film.

As is clear from the results in Table 7, a clear
20 coat paint in which a composition of this present invention is used provides a paint film which has excellent performance in terms of appearance, scratching resistance, acid resistance, hardness, xylene rubbing properties, moisture resistance, weather
25 resistance and yellowing for example.

On the other hand, Comparative Example 1 has poor scratching resistance because the component (A) represented in general formula [1] is not included in the vinyl based copolymer. In Comparative Example 2,

no ethyl acetoacetate is included among the active methylene groups which form the blocking agent for the isocyanate in the (B) component, diethyl malonate alone being used in this case, and so the compatibility in 5 the clear coat paint was poor and this resulted in a poor appearance. On the other hand, in Comparative Example 3, only ethyl acetoacetate was used and so yellowing failure occurred on baking and hardening the clear coat paint. In Comparative Example 4, less than 10 10 percent by weight of the (B) component was included and so the acid resistance was poor. In Comparative Example 5 no alkyl etherified amino resin which is the (C) component was included in the clear coat paint and so the appearance was poor when it was painted on with 15 the base coat paint using a wet on wet system and heated and hardened at the same time.

claims

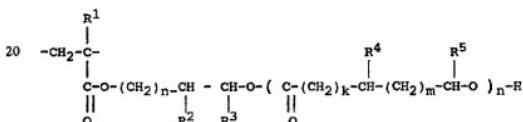
1. Thermoset covering composition, characterized in that it contains:

5 (A) 40 - 80 percent by weight of a vinyl based copolymer in which the structural units represented by general formula [1] account for 5 - 60 percent by weight of the vinyl based copolymer, and which has a hydroxy group value of 60 - 200 mg KOH/gram.

10 (B) 10 - 40 percent by weight of blocked polyisocyanate compound for which a polyisocyanate compound has been reacted with malonic acid ester and acetoacetic acid ester, and

(C) 5 - 30 percent by weight of alkyl etherified amino

General Formula [1]



25 [1]

(In this formula, R¹, R², R³ and R⁴ represent hydrogen atoms or methyl groups, R⁵ represents a hydrogen atom or an alkyl group of carbon number 1 - 3, h is an integer of value 0 - 2, k is an integer of value 0 - 3, m is an integer of value 0 - 3 and n is an integer of value 1 - 5, and the sum of k and m is not more than 3.)

2. Thermoset covering composition, according to Claim 1, wherein the vinyl based copolymer (A) has a weight average molecular weight of 4000 - 40000, a glass transition temperature of -30 - +60°C, and an acid 5 value of 0 - 40 mg KOH/gram.

3. Thermoset covering composition, according to Claim 1 or Claim 2, wherein, for the blocked polyisocyanate compound (B), 5 - 95 mol.% of malonic acid ester and 10 95 - 5 mol.% of acetoacetic acid ester are reacted with a polyisocyanate compound.

4. Thermoset covering composition, according to Claim 1, Claim 2 or Claim 3, wherein, in the blocked 15 polyisocyanate compound (B), the polyisocyanate compound which is reacted with the malonic acid ester and acetoacetic acid ester is an aliphatic and/or alicyclic polyisocyanate compound.

20 5. Thermoset covering composition, according to Claim 1, Claim 2, Claim 3 or Claim 4, wherein the alkyl etherified amino resin (C) is a melamine resin which has been etherified with alkyl groups of carbon number 1 - 6.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/00172A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G18/62 C08G18/80 C09D175/04 // (C09D175/04, 161:20)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US,A,3 892 714 (K.G. SAMPSON ET AL.) 1 July 1975 see column 4, line 33 - line 65; claims 1-4 ---	1
Y	EP,A,0 044 393 (DEGUSSA) 27 January 1982 see page 8, line 8 - line 14 see page 13, line 12 - line 35 see claim 1 ---	1
Y	WO,A,93 15849 (BASF LACKE & FARBEN) 19 August 1993 see page 8, line 25 - page 9, line 20; claims 1,2,7,9 ---	1 --/--

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *'E' earlier document but published on or after the international filing date
- *'L' document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)
- *'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

'I' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents such combination being obvious to a person skilled in the art.

'&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 25 April 1995	Date of mailing of the international search report 24.05.95
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5018 Patentstaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax. (+31-70) 340-3016	Authorized officer Van Puymbroeck, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International	Application No
PCT/EP 95/00172	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,90 15090 (BASF LACKE & FARBEN) 13 December 1990 see page 6, line 15 - page 7, line 10; claims 1,6 ----	1
P,A	WO,A,94 09916 (BASF LACKE & FARBEN ;SHIBATO KISHIO (JP); KAWAMURA MASATAKA (JP);) 11 May 1994 see page 6, line 35 - page 7, line 14; claims 1,3 -----	1
2		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal.	Application No
PCT/EP 95/00172	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3892714	01-07-75	GB-A- 1408141 AU-B- 472913 AU-A- 4980572 BE-A- 792578 BE-A- 792579 BE-A- 792580 DE-A- 2260211 DE-A- 2260212 DE-A- 2260279 FR-A- 2166997 FR-A- 2162566 FR-A, B 2162659 JP-A- 48076941 JP-B- 56041656 JP-C- 1097309 JP-A- 48066194 JP-B- 56044089 JP-C- 1045877 JP-A- 50135197 JP-B- 55038979 NL-A- 7216617 NL-A- 7216618 NL-A- 7216720 SE-B- 409869 US-E- RE30234 US-A- 4005155	01-10-75 10-06-76 13-06-74 12-06-73 12-06-73 12-06-73 28-06-73 28-06-73 28-06-73 17-08-73 20-07-73 20-07-73 16-10-73 29-09-81 14-05-82 11-09-73 17-10-81 28-05-81 27-10-75 07-10-80 13-06-73 13-06-73 13-06-73 10-09-79 18-03-80 25-01-77
EP-A-0044393	27-01-82	DE-A- 3027776 AT-T- 9480 JP-A- 57051706 US-A- 4368320	18-02-82 15-10-84 26-03-82 11-01-83
WO-A-9315849	19-08-93	DE-A- 4204518 AU-B- 3452893 CA-A- 2128863 CN-A- 1075325 EP-A- 0626888 JP-T- 7501578	19-08-93 03-09-93 19-08-93 18-08-93 07-12-94 16-02-95
WO-A-9015090	13-12-90	DE-A-	3918510
			13-12-90

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat. Application No
PCT/EP 95/00172

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9409916	11-05-94	JP-A- 6142598	24-05-94

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 06-220397

(43) Date of publication of application : 09.08.1994

(51)Int GI

GO9D175/04

// CO8G 18/10

C08G 18/65

(21) Application number : 05-010043

(71)Applicant : MAZDA MOTOR CORP

(22) Date of filing : 25.01.1993

(72) Inventor : MARUTANI YOSHIAKI

(54) TWO-PACK TYPE URETHANE COATING COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition having both excellent acid resistance and scratch resistance by blending a specific acrylic resin with a specific oligoester and an isocyanate prepolymer in a specific ratio.

CONSTITUTION: This coating composition comprises (A) an acrylic resin having 0–50° C glass transition temperature, 140–280 hydroxyl number and 5,000–20,000 weight-average molecular weight, (B) an oligoester having ≥80 hydroxyl number and 400–2,000 weight-average molecular weight and (C) an isocyanate prepolymer as essential components and has the blending ratio of 20–80 pts.wt. of the component A and 20–60 pts.wt. of the component B and the ratio of NCO group in the component C to hydroxyl group in the components A and B of 0.8–1.3. The component A is preferably obtained by adding α -caprolactone to a hydroxyl group-containing monomer such as α -hydroxyethyl (meth)acrylate and copolymerizing the monomer. The component B, for example, is obtained by reacting a reactional product of an acid anhydride and a polyhydric alcohol with a monofunctional epoxy compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than abandonment
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application] 23.04.2001

(19)日本国特許庁(IP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-220397

(43)公開日 平成6年(1994)8月9日

(51)Int.C1.5 C 0 9 D 175/04 // C 0 8 G 18/10 18/65	識別記号 P H R N F T N E X	序内整理番号 8620-4 J 8620-4 J 8620-4 J	F I	技術表示箇所
---	---------------------------------	--	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数1	OL	(全10頁)
(21)出願番号 特願平5-10043	(71)出願人 000003137 マツダ株式会社 広島県安芸郡府中町新地3番1号	
(22)出願日 平成5年(1993)1月25日	(72)発明者 丸谷 義明 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内	
	(74)代理人 弁理士 小谷 悅司 (外3名)	

(54)【発明の名称】二液型ウレタン塗料組成物

(57)【要約】

【目的】 酸性および耐擦傷性の双方に優れた特性を有する二液型ウレタン塗料組成物を提供する。

【構成】 ガラス転移温度が0～50℃、水酸基価が140～280、重量平均分子量が5000～20000の範囲内にあるアクリル樹脂からなる40～80部の第1成分と、水酸基が80以上で、重量平均分子量が400～2000の範囲内にあるオリゴエステルからなる20～60部の第2成分と、これらが含有する水酸基に対するイソシアネートとの比率が0.8～1.3の範囲内にあるイソシアネートプレポリマーからなる第3成分とを必須の成分として含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の第1成分ないし第3成分を必須の成分として含有し、第1成分20～80部に対して第2成分20～60部を配合するとともに、この第1成分および第2成分が含有する水酸基に対する第3成分のイソシアネート基の比率が0.8～1.3の範囲内に設定したことを特徴とする二液型ウレタン塗料組成物。

第1成分：ガラス転移温度が0～50℃、水酸基価が140～280、重量平均分子量が5000～20000の範囲内にあるアクリル樹脂

第2成分：水酸基価が80以上で、重量平均分子量が400～2000の範囲内にあるオリゴエステル

第3成分：イソシアネートプレボリマー

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、イソシアネートプレボリマーを含有する二液型ウレタン塗料組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、通常使用されるメラミン塗料に比べて優れた耐酸性を有し、酸性雨等に対して強い抵抗力を有する二液型ウレタン塗料組成物を、屋外で使用されることの多い自動車用等の塗料に使用することが提案されている。例えば特開昭62-30160号公報に示されるように、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とかなる二液型ウレタン塗料において、上記ポリオール成分あるいはポリイソシアネート成分の何れかに、所定の第3級アミン触媒を含有させることができていている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記二液型ウレタン塗料は、優れた付着力、耐水性、硬度および耐酸性等を有する反面、メラミン塗料に比べてボットライフ（可使用時間）が短いとともに、樹脂の架橋が不十分で塗膜の耐擦傷性が低いという問題がある。

【0004】 このため、上記公報に開示された塗料では、所定の第3級アミン触媒を含有させることにより、上記ボットライフを長くするようしている。しかし、上記公報に開示された塗料においても、塗膜の耐擦傷性を十分に向上させることができず、この点を改善した二液型ウレタン塗料組成物の開発が望まれていた。

【0005】 本発明は、上記の点に鑑みてなされたものであり、耐酸性および耐擦傷性の双方に優れた特性を有する二液型ウレタン塗料組成物を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、ガラス転移温度が0～50℃、水酸基価が140～280、重量平均分子量が5000～20000の範囲内にあるアクリル樹脂からなる40～80部の第1成分と、水酸基が80

以上で、重量平均分子量が400～2000の範囲内にあるオリゴエステルからなる20～60部の第2成分と、これらの第1、第2成分が含有する水酸基に対するイソシアネート基の比率が0.8～1.3の範囲内にあるイソシアネートプレボリマーからなる第3成分とを必須の成分として含有してなる二液型ウレタン塗料組成物である。

【0007】 以下、本発明の二液型ウレタン塗料組成物についてさらに詳細に説明する。ここにおいて、上記第1成分を構成するアクリル樹脂は、以下の水酸基含有単量体を原料として作成される。

【0008】 上記水酸基含有単量体としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリオキシアルキレングリコールの（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート類と、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類と、ヒドロキシエチルアルリルエーテル等のアリル化合物等が挙げられる。

【0009】 そして上記水酸基含有単量体にε-カラブロクタノンを1～6モル付加して単量体を共重合するか、あるいは共重合した樹脂の水酸基にε-カラブロクタノンを付加することにより、上記第1成分を構成するアクリル樹脂が合成されることになる。

【0010】 上記単量体と共に重合可能な単量体として代表的なものを挙げれば、炭素数1～22のアルキル基と、（メタ）アクリル酸とのエステル化合物であるアルキル（メタ）アクリレート、ステレン、ビニルトルエン、t-eトーブチルスチレン、グリシル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリルクロヘキシル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸類、マレイン酸もしくはフマル酸と炭素数1～22の1価アルコール類とのモノエステルおよびジエステル類、（メタ）アクリルアミド、（メタ）ジアクリルアミド、N,N-ジジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート、フオスフォノオキシエチル（メタ）アクリレート等の磷酸基含有（メタ）アクリレート、酢酸ビニル、ヘキサフルオロブリレン、テトラフルオロエチレン等のα-オレフィン類またはトリフルオロメチルトリフルオロビニルエーテル等のパーカルオロビニルエーテル等の化合物がある。

【0011】 上記アクリル樹脂からなる第1成分のガラス転移温度は、0～50度Cの範囲内に限定され、5～40度Cの範囲内とすることが好ましい。上記第1成分のガラス転移温度を上記範囲内に設定したのは、ガラス転移温度が0℃未満になると、塗膜が軟化し易くなつて耐酸性が低下し、これによって酸性雨が塗膜中に侵入して塗膜が損傷し易くなるからである。また、上記ガラス

転移温度が50℃を超えると、塗料の粘度が高くなりすぎて塗装作業が困難となり、塗膜の外観が悪化し易くなるからである。

【0012】また、上記第1成分の水酸基価は、140～280の範囲内に限定され、168～224の範囲内とすることが好ましい。上記第1成分の水酸基価を上記範囲内に限定したのは、この水酸基価が140未満になると、塗料の架橋が不十分となって耐薬品性が低下することになるからである。また、上記水酸基価が280を超えると、塗料の粘度が高くなりすぎて塗装作業性に支障を来すことになるからである。

【0013】さらに、上記第1成分の重量平均分子量は、5000～20000の範囲内に限定され、6000～10000の範囲内とすることが好ましい。上記第1成分の重量平均分子量を上記範囲内に限定したのは、この重量平均分子量が5000未満であると、塗料の架橋が不十分となって耐薬品性が低下することになるからである。また、上記重量平均分子量が20000を超えると、塗料の粘度が高くなりすぎて塗装作業性に支障を来すことになるからである。

【0014】上記オリゴエステルからなる第2成分は、例えば無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸等の酸無水物化合物（a）と、多価のアルコール（b）とを反応させて得られる化合物（c）に単官能エポキシ（d）を反応させ、あるいは上記多価のアルコール（b）にε-カブクラトンを、水酸基1モルに対して1～6モル反応させることによって得られる。

【0015】また、上記酸無水物化合物（a）と反応する多価のアルコール化合物（b）としては、例えばエチレンジレコレ、ブロビレンジリコール、ジブリベンジリコール、1,3ブチレンジリコール、1,4ブチレンジリコール、シクロヘキサンジメタノール等のジオール類と、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリスピドロキシメチルアミノメタン等のトリオール類と、ベンタエリトリット等の4官能以上上のポリオールとが挙げられる。

【0016】また、上記酸無水物化合物（a）とアルコール化合物（b）反応させて得られた化合物（c）に反応させる単官能エポキシ化合物（d）としては、例えば昭和シェル石油社の商品名「カージュラーE10」、同「ペス10」、ダイセル化学工業社の商品名「AOEX24」等がある。

【0017】そして、上記オリゴエステルからなる第2成分の水酸基価は、80以上に限定される。このように第2成分の水酸基価を80以上に限定したのは、この水酸基価が80未満になると、塗料の架橋が不十分となって塗膜の耐擦傷性を向上させることができなくなるからである。

【0018】また、上記第2成分の重量平均分子量は、

400～2000の範囲内に限定され、400～1000の範囲内とすることが好ましい。この第2成分の重量平均分子量を上記の範囲に設定したのは、この重量平均分子量が400未満になると、塗料の塗装作業性が低下し、2000を超えると上記耐擦傷性の向上効果が得られなくなるからである。

【0019】また、上記アクリル樹脂からなる第1成分と、オリゴエステルからなる第2成分との配合比は、第1成分が40～80部で、第2成分が20～60部の範囲内に限定される。上記第1成分が40部未満になるとともに、第2成分が60部を超えると、塗料の耐薬品性が劣ることになるためである。また、上記第1成分が40部を超えるとともに、第2成分が60部未満になると、塗料の耐擦傷性の向上効果が望めなくなるからである。

【0020】また、上記第3成分となるイソシアネートプレボリマーとしては、例えばヘキサヒドロジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、イソホロジンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート、脂環族イソシアネート類のイソシアヌレート体、トリメチロールプロパンアダクト体、ピュレット体等が挙げられる。

【0021】上記イソシアネートプレボリマーは、上記第1成分および第2成分の水酸基と反応する硬化剤として機能するものであり、具体的には、住友バイエルウラン社製の商品名「スマジユールN3500」がこれに該当する。そして上記イソシアネートプレボリマーからなる第3成分が含有するイソシアネート基と、上記第1、第2成分が含有する水酸基との比率は0.8から1.3の範囲内に限定される。この比率が0.8未満になると、反応後において塗膜に残留するイソシアネート基が耐候性を低下させる原因となり、上記比率が1.3を超えると、塗膜に残留する水酸基が耐水性の低下を招くことになるからである。

【0022】上記アクリル樹脂からなる第1成分およびオリゴエステルからなる第2成分と、イソシアネートプレボリマーからなる第3成分とを反応させて硬化させる際に使用する硬化触媒としては、磷酸エステル、ドデシルベンゼンズルホン酸あるいはパラトルエンスルホン酸等の有機酸およびそのアミン酸と、ジブチルスジラウレート、ジブチルスズマレート等のような有機スズ化合物およびそのキレート化合物等とが挙げられる。

【0023】さらに、上記第1成分と第2成分とを反応させて塗料を生成する際に、各種樹脂類、溶剂類および顔料もしくは染料等の着色剤を始めとしてその他、流動調整剤、紫外線吸収剤、光安定剤またはシランカップリング剤等の従来より公知の各種添加剤が必要に応じて加えられることは勿論である。

【0024】

【作用】上記構成の二液型ウレタン塗料組成物によれば、所定の割合で配合されたアクリル樹脂からなる第1

成分およびオリゴエステルからなる第2成分に対し、イソシアネートプレポリマーからなる第3成分が混入されることにより、上記第1、第2成分中の水酸基と、第3成分のイソシアネート基とが反応して樹脂が適正に架橋されることになる。

【0025】

【実施例】次に本発明の実施例を比較例との対比において説明する。以下において、部および%は特に断りのない限り、全て重量基準であるものとする。

【0026】(1) アクリル樹脂(第1成分)の合成
まず攪拌装置、不活性ガス導入口、温度計および冷却機を備えた4口フロコスコに、キシレン40部を入れて130°Cに昇温した後、ダイセル化学工業社の商品名「プラセルFM-2」31.9部と、スチレン13.3部、エチルヘキシルメタクリレート3.1部と、2*

*-ヒドロキシエチルメタクリレート1.1.7部、ter-ブチルバーオキシエチルヘキサノエート0.7部の混合物を3時間かけて滴下させる。さらにキシレン4部と2-ヒドロキシエチルメタクリレート0.1部とを加え、上記温度で3時間保持して反応させることにより、不揮発分60%のアクリル樹脂溶液を合成する。これによって、本発明に係る塗料組成物を構成する第1成分の第1実施例(分子量7200)が得られる。

【0027】また、同様にして下記の表1に示す組成割合で各成分を混合することにより、ガラス転移温度が0~50°C、水酸基価が140~280、重量平均分子量が5000~20000の範囲内にある第1成分(アクリル樹脂)の実施例2~9が得られることになる。

【0028】

【表1】

	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ガラス転移温度 (°C)	0	10	25	40	49	25	25	24.5	25
水酸基価	168.3	168.3	140.25	168.3	168.3	196.35	196.35	260.4	196.35
キシレン	40	40	40	40	40	40	40	40	40
ブタセルFM-1			14.5	14.5	14.5	14.5	21.8	21.8	14.5
ブタセルFM-2									21.8
スチレン	31.9								
エチルヘキシル メタクリレート	13.3	7.1	22.1	25.3	29.9	14	14		14
2-ヒドロキシエチル メタクリレート	3.1	22.8	14.5	4.6		12	12	14.3	12
ter-ブチルバーオキ 2-エチルヘキサノエート	11.7	15.6	11.7	15.6	15.6	15.6	15.6	31.2	15.6
ter-ブチルバーオキ 2-エチルヘキサノエート	0.7	0.7	0.7	0.68	0.72	0.75	0.65	0.6	0.58
キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4
ter-ブチルバーオキ 2-エチルヘキサノエート	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
分子量	7200	7400	6800	8400	6300	5300	9200	16000	19000

【0029】また、下記の表2に示す組成割合で各成分を合成することにより、比較例1~5に係るアクリル樹脂を合成した。比較例1では、ガラス転移温度が0°C未満となり、比較例2では、ガラス転移温度が50°Cを超えており、また、比較例3では、水酸基価が140

未満となり、比較例5では、重量平均分子量が20000を超える値となり、かつ比較例4では、重量平均分子量が50000未満となっている。

【0030】

【表2】

	比較例				
	1	2	3	4	5
ガラス転移温度 (°C)	-6.4	60	30	25	25
水酸基価	168.5	140.25	112.2	140.25	140.25
キシレン	35	35	35	35	35
ブラクセルFM-1	21.8	7.26	7.26	14.5	14.5
スチレン		33.74	20.44	12.1	12.1
エチルヘキシル					
メタクリレート	26.5	3.4	20.6	14.5	14.5
2-ヒドロキシエチル					
メタクリレート	11.7	15.6	11.7	11.7	11.7
ter-ブチルバーオキシ					
2-エチルヘキサノエート	0.66	0.71	0.63	0.8	0.55
キシレン					
	4	4	4	4	4
ter-ブチルバーオキシ					
2-エチルヘキサノエート	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
分子量	8300	7200	10400	4000	26000

【0031】(2) オリゴエステル(第2成分)の合成

上記4つ口フラスコに、酢酸ブチルからなる溶剤200部と、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸からなる酸無水物化合物(a)222部と、グリセリンからなる多価のアルコール(b)631部とを入れ、130°Cに昇温して約2時間反応させることにより、化合物(c)を合成する。その後、昭和シェル石油社の商品名「カージュラーE10」からなる単官能エボキシ化合物(d)51.4.9部と、ジメチルイミダゾール2部とを入れて2時間反応させることにより、本発明の第2成分となるオリ

合成する。

【0032】また、同様にして下記の表3に示す組成割合で各成分を混合することにより、重量平均分子量が400~2000の範囲内にある第2成分の実施例11~14に係るオリゴエステルを合成するとともに、重量平均分子量が400未満の比較例6および重量平均分子量が2000を超えるオリゴエステルの比較例7、8を合成する。

【0033】

【表3】

ゴエステルの第10実施例(重量平均分子量808)を40

	実施例					比較例		
	10	11	12	13	14	6	7	8
酢酸ブチル (溶剤)	200	200	200	200	200	200	200	200
メチルヘキサヒドロシクロヘキサン (化合物a)	222	216	228	222	206	269	235	33
グリセリン (アルコールb)	63.1	91	43.2				22	1.5
エチルヘキソーコール (アルコールb)				63.7	118	193		
ジメチル イミダゾール	2	2	2	2	2	2	2	2
カーボラ-E10 (化合物d)	514.9	495	528	514	476		543	765
12-ヒドロキサン (化合物d)						338		
分子量	1166	808	1703	778	420	256	3314	5756

【0034】(3) ベースコート樹脂の作成

上記4つロフラスコに、キシレン20部と、イソ酢酸ブチル10部を入れて130°Cで攪拌し、ブチルアクリレート20部と、2-ヒドロキシリルエチルメタクリレート10部と、メチルメタアクリレート20部と、ブチルメタクリレート10部と、日本油脂社の商品名「パープチルO」0.05部と、同「パープチルA」0.05部とのモノマー混合物を、3時間かけて滴下させる。

【0035】そして、滴下終了後に1時間攪拌し、さらに日本油脂社の商品名「パープチルA」0.05部を加え、2時間攪拌後にキシレン10部を入れることにより、固形分60%の樹脂溶液を得る。

【0036】(4) ベースコートの作成

上記のようにして得たベースコート樹脂50部と、旭化成社の商品名「アルミーストC R 6 0 1 S」5部と、三井東圧化学社の商品名「ユーパン122」21.5部と、キシレン15部と、酢酸ブチル15部と、ビッグケミー社の商品名「B Y K 3 0 7」0.5部と、イースト

マン社の商品名「C A B 5 3 1 - 1」5部と、トルエン20部とを混合攪拌することにより、ベースコートを作成する。

30 【0037】(5) クリヤー塗料の作成

上記アクリル樹脂の実施例1～9および比較例1～5と、オリゴエステルの実施例10～14および比較例1～3と、所定の硬化剤、硬化触媒および溶剤とを下記の表4～表6に示すように配合して常法により、クリヤー塗料A～Yを作成した。なお、表4～6においてスミジユールN 3 5 0 0は、住友バイエルウレタン社製の硬化剤(イソシアネートプレポリマー)の商品名である。また、表4～6において、N C O / O Hは、上記第1成分(アクリル樹脂)および第2成分(オリゴエステル)が含有する水酸基に対する第3成分(イソシアネートプレポリマー)が含有するイソシアネート基の割合を示している。

40 【0038】

【表4】

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
実施例 1	41.7							41.7	41.7
実施例 2		41.7							
実施例 3			41.7						
実施例 4				41.7					
実施例 5					41.7				
比較例 6						41.7			
実施例 7							41.7		
実施例 1 0	31.3	31.3	31.3	31.3	31.3	31.3	31.3	31.3	31.3
第 1 成分 ／第 2 成分	50 /50								
スミツュール								21.	
N3500(硬化剤)	27.2	27.2	25.8	27.2	27.2	230.6	30.6	76	32.6
N C O / O H	1	1	1	1	1	1	1	0.8	1.2
ジブチルスズシウラレート (硬化触媒)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
キシレン(溶剤)	20	20	20	20	20	20	20	20	20

[0039]

* * [表5]

	J	K	L	M	N	O	P
実施例 1	41.7						
実施例 3							33.3
実施例 8		41.7					
実施例 9			41.7	41.7	41.7	66.7	
実施例 1 1	31.3						
実施例 1 2		31.3	31.3				
実施例 1 3				31.3			
実施例 1 4					31.3	12.5	37.5
第 1 成分 ／第 2 成分	50 /50	50 /50	50 /50	50 /50	50 /50	80 /20	40 /60
スミツュール							
N3500(硬化剤)	31	32	23.1	29.5	37	36.5	41.3
N C O / O H	1	1	0.8	1	1.25	1	1
ジブチルスズシウラレート (硬化触媒)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
キシレン(溶剤)	20	20	20	20	20	20	20

[0040]

[表6]

	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y
比較例 1	41.7					41.7	41.7		
比較例 2		41.7						66.6	50
比較例 3			41.7						
比較例 4				41.7					
比較例 5					41.7				
比較例 6						31.3			
比較例 7	31.3	31.3	31.3	31.3	31.3			12.5	75
比較例 8						31.3			
第1成分 ／第2成分	50 ／50	80 ／20	40 ／60						
ミジュー									
N3500(硬化剤)	19	16.5	14.1	16.5	16.5	52.6	17.1	21	15
N C O / O H	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ジブチルズズラレート (硬化触媒)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
キシリ(溶剤)	20	20	20	20	20	20	20	20	20

【0041】(6)塗板の作成

電着塗装、中塗然装が施されたプレートにキシレン50部と、酢酸ブチル50部との混合溶剤でFC(フォードカップ) #4で12秒に稀釈された上記ベースコートを塗布する。そして、10分間放置後に上記クリヤー塗料A~Yからなる二液型ウレタン塗料組成物を、キシレンーシクサヘキノン(重量比=6.0/4.0)からなる溶剤によりFC(フォードカップ) #4で18秒になるよう粘度調整した後、上記プレートに塗布して10分間放置した後に、140℃の温度下で15分間乾燥させた。

【0042】(7)比較および評価

以上のようにしてクリヤー塗料A~Yによる仕上げの塗膜が形成された塗板を自動車の天井部に固定して洗車機により洗車を繰り返して行なった。そして、洗車用ブラ

シの擦過によって塗膜に生じる擦傷を目視観察し、傷の状態によって耐擦傷性を評価したところ、下記の表7に示す評価結果が得られた。なお、洗車の回数はそれぞれ20回とした。

【0043】また、上記クリヤー塗料A~Yの塗布面に、濃度5%の硫酸を1cc滴下して50℃の温度で乾燥させた後に塗面の状態を目視することにより、塗膜の耐酸性を評価するとともに、上記クリヤー塗料A~Yの塗布面の肌を目視観察することにより、塗装の作業製の良否を評価したところ、下記の表7に示す評価結果が得られた。

【0044】

【表7】

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
耐擦傷性	○	○	○	○	○	◎	◎	○	◎
耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
作業性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	J	K	L	M	N	O	P		
耐擦傷性	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎		
耐酸性	○	○	○	○	○	○	○		
作業性	○	○	○	○	○	○	○		
	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y
耐擦傷性	△	×	×	×	×	/	×	△	×
耐酸性	×	○	○	○	○	/	○	○	○
作業性	○	×	○	○	○	/	○	○	○

(備考) 耐擦傷性 ◎：擦傷全くなし
 ○：わずかに擦傷あり
 △：少し目立つ擦傷あり
 ×：目立つ擦傷あり
 耐酸性 ○：エッティングあり
 ×：エッティングなし
 作業性 ○：肌良好
 △：肌やや不良
 ×：肌悪い

【0045】この表7から分かるように所定の割合で配合された実施例1～9のアクリル樹脂（第1成分）および実施例10～14のオリゴエステル（第2成分）と、イソシアネートプレポリマーからなる硬化剤（スマジュールN 3500）を使用した本発明に係る塗料A～Pにおいては、擦傷がほとんど発生していなかった。これに対し、比較例1～5のアクリル樹脂および比較例6～8のオリゴエステルを使用した比較例に係る塗料Q～Yにおいては、それぞれ目立つ擦傷の発生が認められた。

【0046】なお、比較例6に係るオリゴエステルを使用した塗料、つまり表3に示すように重量平均分子量が256となり、本発明の実施例に比べて分子量が極端に小さいオリゴエステルを使用した塗料Vにおいては、塗料を塗布する前に溶剤が気化してしまい、塗料として使用することができなかつた。

【0047】また、上記本発明に係る塗料A～Pでは、耐酸性および作業性が何れも良好であったのにに対し、比較例1に係るアクリル樹脂と、比較例7に係るオリゴエステルとを使用した塗料Qでは、耐酸性が不良であることが確認された。また、比較例2に係るアクリル樹脂

と、比較例7に係るオリゴエステルとを使用した塗料Rでは、とくはだがやや不良となり、塗装の作業性が悪いことが確認された。

【0048】上記のように本実施例に係る二液型ウレタン塗料組成物は、特定のアクリル樹脂からなる第1成分およびオリゴエステルからなる第2成分を所定の割合で配合するとともに、これらの両成分の水酸基と反応するイソシアネート基を所定の割合で含有したイソシアネートプレポリマーからなる第3成分を使用することにより、塗料を硬化させるように構成したため、優れた耐酸性を有するという二液型ウレタン塗料の特性を損なうことなく、塗膜の耐擦傷性を効果的に向上させることができるとともに、塗装作業性を良好状態に維持することができるものであることが分かる。

【0049】

【発明の効果】以上説明したように本発明は、特定のアクリル樹脂からなる4.0～8.0部の第1成分と、特定のオリゴエステルからなる2.0～6.0部の第2成分と、これらの水酸基に対するイソシアネート基の比率が0.8～1.3の範囲内にあるイソシアネートプレポリマーか

らなる第3成分とを必須の成分として含有してなる二液型ウレタン塗料組成物であるため、優れた耐候性を有するという二液型ウレタン塗料の特性を損なうことなく、塗膜の耐擦傷性を効果的に向上させることができるとともに、塗装作業性を良好状態に維持することができるという利点がある。

【0050】すなわち、上記第1成分のガラス転移温度を0～50℃、水酸基価を140～280、重量平均分子量を5000～20000の範囲内に設定するととも

に、第2成分の水酸基を80以上、重量平均分子量を400～2000の範囲内に設定したため、塗料の粘性が必要以上に高くなるのを防止して塗料の塗装作業性が低するのを防ぐことができる。また、上記第3成分からなる硬化剤によって上記第1成分および第2成分を適正に架橋させてその耐擦傷性を向上させることができるとともに、塗膜の耐酸性を良好状態に維持することができる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-035676

(43)Date of publication of application : 05.02.2002

(51)Int.Cl.

B05D 1/36
B05D 7/24
C09D161/20
C09D175/04
C09D175/08

(21)Application number : 2000-225062

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 26.07.2000

(72)Inventor : SHIODA ATSUSHI
YOSHIHARA HIDEKI
ISAKA HISASHI
MATSUNO YOSHIZUMI
AIDA AKIHIKO

(54) COATING FINISHING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating finishing method using a coating material having small organic solvent content, free from the problem about the storage stability of the coating material and capable of preventing the generation of a mixed layer of the under coating with the top coating in a multilayer coating system.

SOLUTION: A colored base coating material composition containing (A) a polyorthoester prepared by the reaction of and orthoester (a), a glycol compound (b) with a polyol (c), (B) at least one kind of a hardening agent selected from an amino resin hardening agent and a polyisocyanate that may be blocked and (C) pigments selected from color pigments and bright pigments is applied, and a water based clear coating material is applied on the unhardened color base coating film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-35676
 (P 2 0 0 2 - 3 5 6 7 6 A)
 (43)公開日 平成14年2月5日(2002.2.5)

(51) Int. C.I.*	識別記号	F I	テ-ロ-ド (参考)
B 0 5 D	1/36	B 0 5 D	1/36
7/24	3 0 1	7/24	3 0 1
	3 0 2		C 4 1 0 3 8
C 0 9 D	161/20	C 0 9 D	161/20
	175/04		175/04
審査請求 未請求 請求項の数 1 0 O L			(全 1 3 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-225062(P2000-225062)

(22) 出願日 平成12年7月26日(2000.7.26)

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社
兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 塩田 淳

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西
ペイント株式会社内

(72) 発明者 吉原 秀樹

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西
ペイント株式会社内

(72) 発明者 井坂 尚志

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西
ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】塗装仕上げ方法

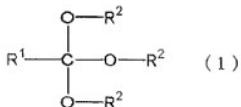
(57) 【要約】

【課題】複層塗装系において、塗料中の有機溶剤量が少なく、塗料の貯蔵安定性に問題なく、且つ下塗りと上塗りとの混層が起きない塗装仕上げ方法を提供することである。

【解決手段】(A) (a) オルトエスチル、(b) グリコール化合物及び(c) ポリオールを反応させてなるポリオルトエスチル、(B) アミノ樹脂硬化剤及びブロック化されていてもよいポリイソシアネート化合物から選ばれる少なくとも1種の硬化剤、及び(C) 着色顔料及び光輝性顔料から選ばれる顔料類、を含有する着色ベース塗料組成物を塗装し、ついで該未硬化の着色ベース塗料膜上に水性クリヤ塗料を塗装することを特徴とする塗装仕上げ方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a) 下記式(1)
【化1】



式中、 R^1 は水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、3個の R^2 は同一又は異なって、それぞれ炭素原子数1～4のアルキル基を表す、で示されるオルトエヌテル、(b) α -グリコール及び β -グリコールから選ばれる少なくとも1種のグリコール化合物、及び(c) 数平均分子量が90～50,000の範囲内にあり且つ水酸基価が20～1,850mgKOH/gの範囲内にあるポリオール、を反応させてなるポリオルトエヌテル。

(B) アミノ樹脂硬化剤及びブロック化されていてよいポリソシアネート化合物から選ばれる少なくとも1種の硬化剤、及び

(C) 着色顔料及び光輝性顔料から選ばれる顔料類、を含有する着色ベース塗料組成物を塗装し、ついで該硬化の着色ベース塗料膜上に水性クリヤ塗料を塗装することを特徴とする塗装仕上げ方法。

【請求項2】 オルトエヌテル(a)が、オルトキ酸メチル、オルトキ酸エチル、オルト酢酸メチル及びオルト酢酸エチルから選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1記載の塗装仕上げ方法。

【請求項3】 ポリオール(c)が、アクリル樹脂、ポリエヌテル樹脂、アルキド樹脂、エボキシ樹脂及びエボキシエヌテル樹脂から選ばれる少なくとも1種のポリオール樹脂である請求項1又は2記載の塗装仕上げ方法。

【請求項4】 ポリオール(c)中の水酸基が、オルトエヌテル(a)とグリコール化合物(b)とで構成される5員環又は6員環のオルトエヌテルによってブロックされてなることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の塗装仕上げ方法。

【請求項5】 着色ベース塗料組成物が、さらに3～300mgKOH/gの範囲内の水酸基価及び1,000～50,000の範囲内の数平均分子量を有する水酸基含有ポリマー(D)を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の塗装仕上げ方法。

【請求項6】 水酸基含有ポリマー(D)が、アクリル樹脂、ポリエヌテル樹脂、アルキド樹脂、エボキシ樹脂及びエボキシエヌテル樹脂から選ばれる少なくとも1種のポリマーである請求項5記載の塗装仕上げ方法。

【請求項7】 着色ベース塗料組成物におけるポリオルトエヌテル(A)、硬化剤(B)、顔料類(C)及び水酸基含有ポリマー(D)の配合割合が、[A]、[B]

及び(D)成分の固形分合計100重量部に基いて、

(A) 成分が20～95重量部、(B) 成分が5～60重量部、(C) 成分が5～200重量部、及び(D) 成分が0～75重量部の範囲内にある請求項1～6のいずれか一項に記載の塗装仕上げ方法。

【請求項8】 着色ベース塗料組成物が、さらに酸触媒を含有することを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の塗装仕上げ方法。

【請求項9】 着色ベース塗料組成物が、さらに有機樹脂微粒子を含有することを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の塗装仕上げ方法。

【請求項10】 水性クリヤ塗料が、塗料中の有機溶剤含有量として30重量%以下であることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の塗装仕上げ方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】 本発明は、着色ベース塗料と水性クリヤ塗料とを、ウェット・オン・ウェットにて塗装する塗装仕上げ方法に関する。

20 [0002]

【従来の技術及びその課題】 近年、地球環境、塗装作業環境及び資源枯渇の問題から、塗料中の有機溶剤の削減を強く要望され、従来の溶剤型塗料のハイソリッド化、水性化等各種の手法が検討されている。缶外面用の複層塗膜においても、下塗り層の着色ベース塗料及び上塗り層のクリヤ塗料それぞれについて同様の検討がなされており、さらには生産性向上の観点から、着色ベース塗料とクリヤ塗料をウェット・オン・ウェットで塗装し、一度に焼き付けて硬化させる2コート1ペークシステムの検討もなされている。着色ベース塗料とクリヤ塗料をウェット・オン・ウェットで塗装しようとする場合、上下層の混淵が起きやすいこと、および上下層同時に焼き付けるためにワキが発生しやすいこと等の塗装作業性の問題が大きく、着色ベース塗料を溶剤型ハイソリッド塗料、クリヤ塗料を水性塗料にするといった方法が検討されている。

30 [0003]

現在、缶外面用塗料は、アクリル樹脂、ポリエヌテル樹脂等の水酸基含有樹脂(以下ポリオールといふことがある)にアミノ樹脂、ポリソシアネート化合物等の硬化剤を組み合わせたものが広く用いられている。上述の着色ベース塗料をハイソリッド化しようとした場合、通常、基体樹脂と硬化剤の低分子量化が計られる。しかしながら基体樹脂であるポリオールの低分子量化は塗膜物性の低下を招き、それを補うために水酸基の増量による硬化性の向上をすると塗料の貯蔵性的低下を招くという問題があり、さらには増量された水酸基によってポリオールの極性が上がるため、上塗りの水性クリヤ塗料との混淵が起きやすくなり、着色ベース塗料中の顔料が凝集して顔料本来の色感を発揮できなくなるといった問題が発生する。

40 [0004]

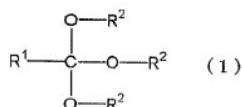
【0004】本発明の主たる目的は、複層塗装系において、塗料中の有機溶剤量が少なく、塗料の貯蔵安定性に問題がなく、且つ着色ベース塗料と水性クリヤ塗料との混層が起きない塗装仕上げ方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため観察研究を行なった結果、着色ベース塗料に用いるポリオール中の水酸基をオルトエステルでブロックすることにより、ポリオールの低分子量化（ハイソリッド化）による塗料の貯蔵安定性の低下をなくすことができ、且つ上塗り水性クリヤ塗料との混層を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、〔A〕（a）下記式（1）

【0006】

【化2】



【0007】式中、R¹は水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、3個のR²は同一又は異なって、それぞれ炭素原子数1～4のアルキル基を表す。で示されるオルトエステル、〔b〕α-ケイコール及びβ-ケイコールから選ばれる少なくとも1種のグリコール化合物、及び〔c〕数平均分子量が90～500、0.00の範囲内にあり且つ水酸基価が2.0～1.850mgKOH/gの範囲内にあるポリオール、を反応させてなるポリオルトエステル、〔B〕アミノ樹脂硬化剤及びブロック化されていてもよいポリソシアネート化合物から選ばれる少なくとも1種の硬化剤、及び〔C〕着色顔料及び光輝性顔料から選ばれる顔料類、を含有する着色ベース塗料組成物を塗装し、ついで該未硬化の着色ベース塗料膜上に水性クリヤ塗料を塗装することを特徴とする塗装仕上げ方法を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明方法について、さらに詳細に説明する。

【0009】本発明方法においては下層として溶剤型ハイソリッド塗料である着色ベース塗料組成物を塗装し、上層として水性クリヤ塗料をウェット・オン・ウェットにて塗装した後、両層を同時に焼付け硬化させるものである上記着色ベース塗料組成物は、ポリオルトエステル〔A〕、硬化剤〔B〕および顔料〔C〕を必須成分として含有する。

【0010】ポリオルトエステル〔A〕

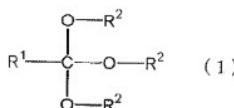
ポリオルトエステル〔A〕は、以下に述べるオルトエステル〔A〕、グリコール化合物〔b〕及びポリオール〔c〕との反応生成物である。

【0011】オルトエステル〔a〕

オルトエステル〔a〕は、下記式（1）

【0012】

【化3】



【0013】式中、R¹は水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、3個のR²は同一又は異なって、それぞれ炭素原子数1～4のアルキル基を表す。で示される化合物である。

【0014】上記式（1）において、R¹又はR²によって表わされる炭素原子数1～4のアルキル基は直鎖状又は分岐鎖状であり、例えば、メチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル基などを挙げることができる。

【0015】オルトエステル〔a〕の具体例としては、例えば、オルトキ酸メチル、オルトキ酸エチル、オルトキ酸プロピル、オルトキ酸ブチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、オルトブロピオン酸メチル、オルトブロピオン酸エチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチルなどがあげることができ、なかでもオルトキ酸メチル、オルトキ酸エチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチルなどが好適である。これらは、単独では又は2種以上組合せて使用することができる。

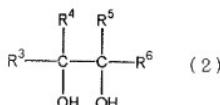
【0016】グリコール化合物〔b〕

〔b〕成分であるグリコール化合物は、1分子中に水酸基を2個有するα-ケイコール及びβ-ケイコールから選ばれる少なくとも1種のグリコール化合物である。

【0017】α-ケイコールとしては、なかでも、下記式（2）

【0018】

【化4】



【0019】式中、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数7～24のアルキル基又はフェニル基、或いはこれらの基の一部が酸素原子で置換してなる基を表し、かつR³、R⁴、R⁵及びR⁶で表される基の炭素原子数の合計は8～24、好ましくは0～10の範囲内にあり、またR⁴及びR⁵はこれらが直接結合する炭素原子と一緒にになって環状構造を形成していてもよ

い、示される化合物を好適に使用できる。

【0020】上記式(2)において、R³、R⁴、R⁶及びR⁹によって表わされる炭素原子数1～24のアルキル基は直鎖状、分岐鎖状又は環状であり、メチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、ベンチル、ヘキシル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、デシル、ドデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシリエチル基などを挙げることができる。

【0021】上記式(2)において、R³、R⁴、R⁶及びR⁹によって表わされる炭素原子数7～24のアラルキル基としては、フェニル置換されたアルキル基が好ましく、具体的には、例えばベンジル、フェニチルなどを挙げることができる。

【0022】上記式(2)において、R³、R⁴、R⁶及びR⁹によって表わされるアルキル基、アラルキル基又はフェニル基の一部が酸素原子で置換されてなる基としては、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、ブトキシメチルなどのアルコキシアルキル基；アセトキシメチル、アセトキシエチルなどのアルカノイルオキシアルキル基；フェノキシメチル、フェノキシエチル基などを挙げることができる。

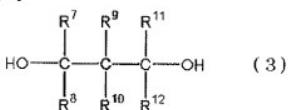
【0023】上記式(2)におけるR³、R⁴、R⁶及びR⁹は、なかでも、水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基であることが好ましい。

【0024】かくして、上記α-グリコールの代表例としては、例えば、エチレングリコール、1、2-ブロビレングリコール、1、2-ブチレングリコール、2、3-ブチレングリコール、1、2-ヘキサンジオール、1、2-ジヒドロキシクロヘキサン、ビナコール、長鎖アルキルモノエボキシドの加水分解物；グリセリンモノアセテート(α体)、グリセリンモノステアレート(α体)などの脂肪酸モノグリセリド(α体)；3-エトキシプロパン-1、2-ジオール、3-フェノキシプロパン-1、2-ジオールなどを挙げができる。これらのうち、なかでも、エチレングリコール、1、2-ブロビレングリコール、1、2-ヘキサンジオールが好適である。

【0025】他方、β-グリコールとしては、なかでも、下記式(3)

【0026】

(化5)



【0027】式中、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数7～24のアラルキル基又はフェニル基、或いはこれらの中の一部が酸素原子で置換されてなる基を表し、かつR⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²で表される基の炭素原子数の合計は0～24の範囲内にあり、またR⁷及びR⁹、又はR⁷、R⁹及びR¹¹は、これらが直接結合する炭素原子と一緒にになって環状構造を形成していくてもよい、示される化合物を好適に使用することができる。

【0028】上記式(3)において、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²で表される炭素原子数1～24のアラルキル基としては、前記式(2)においてR³、R⁴、R⁶及びR⁹によって表わされるアルキル基として前述したものと同様に挙げができる。

【0029】上記式(3)において、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²で表される炭素原子数7～24のアラルキル基としては、フェニル置換されたアルキル基が好ましく、具体的には、例えば、ベンジル、フェニチルなどを挙げができる。

【0030】上記式(3)において、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²で表されるアルキル基、アラルキル基又はフェニル基の一部が酸素原子で置換されてなる基としては、例えば、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、ブトキシメチルなどのアルコキシアルキル基；アセトキシメチル、アセトキシエチルなどのアルカノイルオキシアルキル基；フェノキシメチル、フェノキシエチルなどのアルカノイルオキシアルキル基などを挙げができる。

【0031】上記式(3)において、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²が、これらが直接結合する炭素原子と一緒にになって形成ができる環状構造としては、シクロヘキシル、シクロベンチル基などを挙げができる。

【0032】上記式(3)におけるR⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は、なかでも、水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基であることが好ましい。

【0033】かくして、β-グリコールの代表例としては、例えば、ネオベンチルグリコール、2-メチル-1、3-ブロバンジオール、2-メチル-2、4-ペニ

タンジオール、3-メチル-1、3-ブタジオール、2-エチル-1、3-ヘキサンジオール、2、2-ジエチル-1、3-ブロバンジオール、2、2、4-トリメチル-1、3-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1、3-ブロバンジオール、2-フェノキシプロパン-1、3-ジオール、2-メチル-2-フェニルブロパン-1、3-ジオール、1、3-ブロビレングリコール、1、3-ブチレングリコール、ジメチロールブロビオ酸、ジメチロールブタノ酸、2-エチル-1、3-オクタジオール、1、3-ジヒドロキシクロヘキサン；グリセリンモノアセテート(β体)、グリセリン

モノステアレート（ β 体）などの脂肪酸モノグリセリド（ β 体）などを挙げることができる。これらのうち、なかでも、ネオベンチルグリコール、2-メチル-1、3-ブロバンジオール、2-メチル-2、4-ペニンジオール、3-メチル-1、3-ブタジオール、2-エチル-1、3-ヘキサンジオール、2、2-ジエチル-1、3-ブロバンジオール、2、2、4-トリメチル-1、3-ペニンジオール、2-ブチル-2-エチル-1、3-ブロバンジオールが好適である。

【0034】ボリオール（c）

(c) 成分であるボリオールは、1分子中に2個以上の水酸基を有する上記グリコール化合物（b）以外の化合物である。

【0035】水酸基含有化合物（c）としては、 α -グリコール及び β -グリコール以外の2個の水酸基を有する化合物又は1分子中に3個以上の水酸基を有する化合物を挙げることができ、数平均分子量が9.0～50.000、好ましくは13.0～15.000の範囲内にあり、水酸基価が2.0～1.85.0、好ましくは4.0～1.65.0の範囲内にあるものが好適である。

【0036】 α -グリコール及び β -グリコール以外の2個の水酸基を有する化合物としては、例えば、1、4-ブタジオール、1、4-ジヒドロキシクロヘキサン、1、5-ペニンジオール、1、6-ヘキサンジオール、2、5-ヘキサンジオール、3-メチル-1、5-ペニンジオール、1、4-ジスチロールシクロヘキサン、トリシクロデカジメタノール、2、2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2、2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオキシテート【このものはヒドロキシピラリン酸とネオベンチルグリコールとのエステルに相当する】、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビス(4-ヒドロキシヘキシル)-2、2-ブロパン、ビス(4-ヒドロキシヘキシル)メタン、3、9-ビス(1、1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2、4、8、10-テトラオキサスピロ【5、5】ウニデンカン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラ以上のポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラ以上のポリブロピレングリコール、エチレノキサイドとブロピレンオキサイドとを共重合してなる両末端に水酸基を有する共重合体、ポリカプロラクトンジオールなどの両末端に水酸基を有する直鎖状ポリエチル、ポリカーボネートジオール、ジエボキシドのカルボン酸付加物などを挙げることができる。

【0037】また、上記3個以上の水酸基を有する化合物としては、例えば、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、ベンタエリスリトール、ジベンタエリスリトール、ソルビトール、マンニット、トリメチロールエタン、トリメチロールブロパン、ジトリメチロールブロパン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレ

ト、グルコン酸などを挙げることができる。

【0038】また、1分子中に2個以上の水酸基を有する各種ポリマー類も好適に使用することができる、例えばポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、ケトン樹脂、フェノール樹脂、エボキシ樹脂、エボキシエステル樹脂、ウレタン樹脂、ポリ酢酸ビニルのケン化物であるボリビニルアルコール、グルコースなどの天然糖類などを挙げができる。なかでも、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エボキシ樹脂及びエボキシエステル樹脂が適しており、単独又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0039】ボリオルエステル（A）の製造

本発明方法において使用する着色ペース塗料における【A】成分であるボリオルエステルを製造するにあたり、オルトエステル（a）とグリコール化合物（b）とボリオール（c）との配合比率は、特に限定されるものではないが、ボリオール（c）中の水酸基1当量に対して、オルトエステル（a）の量が0.01～1.0モル、好ましくは0.05～5モル、さらに好ましくは0.1～2モルの範囲内にあり、かつグリコール化合物（b）の量が0.01～1.0モル、好ましくは0.05～5モル、さらに好ましくは0.1～2モルの範囲内にある割合で用いることが、分子量制御のし易さなどの面から適当である。

【0040】ボリオルエステル（A）は、上記

(a)、(b)及び(c)の3成分を縮合反応させることによって得ることができる。例えば、上記3成分を必要に応じて、有機溶剤及び酸触媒の存在下で、通常、室温～25.0℃、好ましくは7.0～20.0℃の範囲内の温度で1～20時間程度加熱し縮合反応させることによって好適に製造することができる。

【0041】上記ボリオルエステル（A）の製造において、オルトエステル（a）のアルコキシル基は、グリコール化合物（b）及びボリオール（c）のアルコール部分と交換反応を起こす。その際、オルトエステル

(a)は、通常、近接した水酸基を有するグリコール化合物（b）である α -グリコール又は β -グリコールと優先的に反応して環状構造を形成する。すなわち、グリコール化合物（b）は、3官能基であるオルトエステル（a）の2個の官能基（アルコキシル基）と優先的に反応して環化する。オルトエステル（a）の残りの1個のアルコキシ基はボリオール（c）と反応することができる。かくして、ボリオルエステル（A）は、その製造に際して分子間の橋かけを伴わないため、分子量や粘度が抑制されたものであることができる。他方、グリコール化合物（b）を存在させずに、オルトエステル（a）とボリオール（c）とを直接反応させると、分子間の架橋反応が起こり、生成物の分子量や粘度がどんどん増大する。本発明組成物におけるボリオルエステル（A）

は、オルトエステル（a）とポリオール（c）に、さらにグリコール化合物（b）を加えて反応させることにより、分子量や粘度の増大を抑制したものである。

【0042】本発明のポリオルトエステル【A】は、上記のごとくポリオール（c）成分中の水酸基をオルトエステルでブロックした構造を持つ。ポリオール（c）成分の分子量を下げるによる塗料のハイソリッド化を計った場合、塗膜性能の低下を補うため水酸基を増量して硬化性を上げることが必要となるが、硬化性を上げることによる塗料の貯蔵安定性的低下が、水酸基をブロックすることで抑えられるだけでなく、水酸基の増量による極性の上昇も水酸基のブロック化により抑えることができるため、上塗り水性クリヤがウェット・オン・ウェットで塗装された時の下塗り／上塗りとの混層についても抑制することを可能としたものである。

【0043】硬化剤【B】

本発明において使用される【B】成分であるアミノ樹脂硬化剤及びブロック化されていてもよいポリイソシアネート化合物から選ばれる少なくとも1種の硬化剤は、本発明組成物におけるポリオルトエステル【A】のオルトエステル基が水分解して生成する水酸基と反応して硬化物を形成することができるものである。

【0044】硬化剤【B】として使用可能なアミノ樹脂としては、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、ステロゲアナミン、スピログアナミン、ジシアングアミド等のアミノ成分とアルデヒドとの反応によって得られるメチロール化アミノ樹脂が挙げられる。アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。また、このメチロール化メラミン樹脂を1種又は2種以上のアルコールによってエーテル化したものも上記アミノ樹脂に含まれる。エーテル化に用いられるアルコールとしては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール等の1価アルコールが挙げられる。これらうち、なかでもメチロール化メラミン樹脂のメチロール基の少なくとも一部をC1～4の1価アルコールでエーテル化してなるメラミン樹脂が好適である。

【0045】上記メラミン樹脂の具体例としては、例えば、サイメル300、同303、同325、同327、同350、同730、同736、同738【以上、いずれも三井サイテック社製】、メラン522、同523【以上、いずれも日立化成社製】、ニカラックMS001、同MX430、同MX650【以上、いずれも三井ケミカル社製】、スマーマルM-55、同M-100、同M-40S【以上、いずれも住友化学社製】、レジミン740、同747【以上、いずれもモンサント社製】などのメチルエーテル化メラミン樹脂；ユーパン20S

E、同225【以上、いずれも三井東圧社製】、スーパーベッカミンJ820-60、同L-117-60、同L-109-65、同47-508-60、同L-118-60、同G821-60【以上、いずれも大日本インキ化学工業社製】などのブチルエーテル化メラミン樹脂；サイメル202、同232、同266、同XV-514、同1130【以上、いずれも三井サイテック社製】、ニカラックMX45、同MX500、同MX600、同MS35、同MS95【以上、いずれも三井ケミカル社製】、レジミン753、同755【以上、いずれもモンサント社製】、スマーマルM-66B【住友化学社製】などのメチルエーテルとブチルエーテルとの混合エーテル化メラミン樹脂などを挙げることができる。

【0046】上記ベンゾグアナミン樹脂の具体例としては、例えば、マイコート102、同105、同106【以上、いずれも三井サイテック社製】、ニカラックSB-2011、同SB-203、同SB-301、同SB-303、同SB-401【以上、いずれも三井ケミカル社製】などのメチルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂；サイメル1123【以上、三井サイテック社製】などのメチルエーテルとエチルエーテルとの混合エーテル化ベンゾグアナミン樹脂；ニカラックSB-255、同SB-355、同BX-37、同BX-4000【以上、いずれも三井ケミカル社製】などのメチルエーテルとブチルエーテルとの混合エーテル化ベンゾグアナミン樹脂；マイコート1128【以上、三井サイテック社製】などのブチルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂などを挙げることができる。これらのメラミン樹脂およびベンゾグアナミン樹脂は単独では又は2種以上組合せて使用することができる。

【0047】硬化剤【B】として使用可能なポリイソシアネート化合物としては、イソシアナト基(NCO基)がブロック化されていないもの（以下、「非ブロック化ポリイソシアネート化合物」と略称することがある）、及びイソシアナト基がブロック化されたもの（以下、「ブロック化ポリイソシアネート化合物」と略称することがある）のいずれをも包含する。

【0048】非ブロック化ポリイソシアネート化合物としては、例えば、リジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート類；水素添加キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2,4(または2,6)ジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシリル)イソシアネート)、1,3-(イソシアナトメチル)シクロヘキサンなどの環状脂肪族ジイソシアネート類；トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類；リジントリイソシアネートなどの3価以上のポリイソシアネートなどの如き有機ポリ

ソシアネットそれ自体、又はこれらの各有機ポリソシアネットと多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂もしくは水等との付加物、あるいは上記した如き各有機ジイソシアネット同志の環化重合体（例えば、イソシアヌレート）、ビウレット型付加物などが挙げられる。

【0049】プロック化ポリソシアネット化合物は、上記非プロック化ポリソシアネット化合物のイソシアナト基をプロック化剤でプロック化してなるものである。上記プロック化剤としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレンオルなどのフェノール系； ϵ -カブロラクタム； δ -パラロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 β -ブロビオラクタムなどラクタム系；メタノール、エタノール、n-又是i-ブロビルアルコール、n-，i-又是t-ブチアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロビレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルアルコールなどのアルコール系；ホルムアミドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフエノンオキシム、シクロヘキサンオキシムなどオキシム系；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセチルアセトンなどの活性メチレン系などを挙げることができる。上記非プロック化ポリソシアネットと上記プロック化剤とを混合することによって容易にポリソシアネットのイソシアナト基をプロック化することができる。

【0050】これらのポリソシアネット化合物は、單独又は2種以上を組合せて使用することができる。

【0051】顔料【C】

本発明の着色ベース塗料組成物には一般的の着色顔料及び光輝性顔料から選ばれる顔料類が含有される。

【0052】上記着色顔料としては、酸化チタン、亜鉛華、鉛白、塩基性硫酸鉛、硫酸鉛、リトボン、硫酸亜鉛、アンチモン白などの白色顔料；カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、ボーンブラック、黒鉛、鉄、アーリンブラックなどの黒色顔料；ナフトールエロー-S、ハンザエロー、ピグメントエロー-L、ベンジンジエロー、バーマネントエローなどの黄色顔料；クロムオレンジ、クロムバーミリオン、バーマネントオレンジなどの橙色顔料；酸化鉄、アンバーなどの褐色顔料；ベンガラ、鉛丹、バーマネントレッド、キナクリドン系赤色顔料などの赤色顔料；コバルト紫、ファストバイオレット、メチルバイオレットレークなどの紫色顔料、群青、紺青、コバルトルブルー、フタロシアニンブルー、インジゴなどの青色顔料；クロムグリーン、ピグメントグリーンB、フタロシアニングリーンなどの緑色顔料などが挙げられる。

【0053】上記光輝性顔料としては、例えは、アルミ

ニウム粉、プロンズ粉、銅粉、錫粉、鉛粉、亜鉛末、リン化鉄、金属化合物によりコーティングされた光輝性マイカ粉、マイカ状酸化鉄などが挙げられる。主として用いられるアルミニウム粉としては、平均粒子径として7~30μm程度が好ましく、その表面が無処理であってもオレイン酸処理、ステアリン酸処理、樹脂コート処理などの表面処理が施されたものであってよい。また、アルミニウム粉は、ノンリーフィング型、リーフィング型のいずれであってもよく、さらに表面が着色された着色アルミニウム粉を使用することもできる。

【0054】また、上記着色顔料及び光輝性顔料の他、熱効作業性などの改良のため必要に応じて無機微粒子を使用することができる。無機微粒子の種類としては、例えば、シリカ微粒子、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、タルク、マイカ、クレードなどを挙げることができる。

【0055】水酸基含有ポリマー【D】

本発明方法において使用される上塗塗料は、前記ポリオルトエステル【A】、硬化剤【B】及び顔料類【C】を必須成分として含有し、さらに必要に応じて、水酸基含有ポリマー【D】を含有することができる。

【0056】上記水酸基含有ポリマー【D】は、水酸基値として3~300mg KOH/g、好ましくは5~200mg KOH/g、及び数平均分子量として1,000~5,000、好ましくは2,000~20,000の範囲内のものが適している。水酸基含有ポリマー【D】の樹脂種としては、例えば、アクリル樹脂、シリコンアクリル樹脂、ポリエスチル樹脂、アルキド樹脂、シリコンポリエスチル樹脂、エポキシ樹脂、エポキシエスチル樹脂、フッ素樹脂等を挙げができるが、これららのうち、なかでもアクリル樹脂、ポリエスチル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、エポキシエスチル樹脂が好適に使用でき、2種以上の樹脂を組み合わせて使用することも可能である。

【0057】本発明方法で使用される塗料組成物において、前記ポリオルトエステル【A】、硬化剤【B】、顔料類【C】及び上記水酸基含有ポリマー【D】との配合割合は、特に限定されるものではないが、【A】、【B】及び【D】成分の固形分合計100重量部に基いて、通常、各成分の固形分量が下記範囲内にあることが適当である。

【A】成分：20~95重量部、好ましくは40~90重量部。
【B】成分：5~60重量部、好ましくは10~40重量部。
【C】成分：5~200重量部、好ましくは20~140重量部。

【D】成分：0~75重量部、好ましくは0~50重量部。

【0058】本発明方法で使用される塗料組成物は、上記【A】、【B】、【C】及び必要に応じて【D】成分

50

を含有するものであり、さらに必要に応じて、酸触媒、有機樹脂微粒子、有機溶剤、硬化触媒、紫外線吸収剤、塗面調整剤、酸化防止剤、流動性調整剤、ワックス等を適宜含有することができる。

【0059】上記酸触媒は、オルトエスチル基を脱プロック化して水酸基を再生する反応を促進するための触媒であり、特に制限されるものではなく、例えば、塩酸、硫酸、硝酸；メタヌルホン酸、エタンスルホン酸、バラテルエンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸などのスルホン酸化合物；上記スルホン酸化合物のアミン基による中和物；上記スルホン酸化合物と、n-ブロバノール、n-ブタノール、n-ヘキサノール、n-オクタノール、イソブロバノール、2-ブタノール、2-ヘキサノール、2-オクタノール、シクロヘキサノール、tert-ブタノールなどの第1級、第2級又は第3級アルコール類とのエステル化物；上記スルホン酸化合物と、酢酸グリシル、ブチルグリシルエーテルなどのオキサン基含有化合物との反応によって得られるβ-ヒドロキシアルキルスルホン酸エステル類；蠍酸、酢酸、ブロピオ酸、酢酸、2-エチルヘキサン酸、オクタン酸などのカルボン酸；リン酸モノブチル、リン酸ジブチル、リン酸モノイソブロビル、リン酸ジイソブロビル、リン酸モノオクチル、リン酸ジオクチル、リン酸モノデシル、リン酸ジデシル、メタリニン酸、オルトニン酸、ピロリノン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリブチキセチル、トリス・クロロエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクリジルホスフェートなどの有機リン酸化合物；ルイス酸などを挙げることができる。

【0060】上記有機樹脂微粒子は、アルミニウム顔料等の表面に吸着し、表面改質して塗装作業性を向上させる効果を有するものであり、必要に応じて添加される。有機樹脂微粒子の平均粒径としては1nm~1μm、好ましくは5~50nm程度が適する。有機樹脂微粒子の樹脂種としては、例えば、ポリエチレン、ポリブロビレン、ポリ四弗化エチレン；ナイロン11やナイロン12などのナイロン；カルボン酸変性ポリエチレンなどの変性ポリエチレン；マレイン化ポリブロビレンなどの変性ポリブロビレン；シリコンゴム、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂などを挙げることができる。これらのうち、アクリル樹脂が好適であり、なかでも、アリル基などの重合性不飽和基を有する反応性乳化剤の存在下で、重合開始剤として水溶性アゾミド化合物などの水溶性重合開始剤を使用して、重合性不飽和基を2個以上含有するジビニルベンゼン、1,6-ヘキサンジオールジ（メタクリレート）などの多官能モノマーを含有する重合性不飽和モノマー成分を乳化重合することによって得られる内部架橋された有機樹脂微粒子が好

適である。

【0061】本発明方法において使用される上記有機溶剤としては、塗料中の各成分を溶解又は分散できるものが使用でき、例えば、ヘプタン、トルエン、キシレン、オクタン、ミネラルスピリット等の炭化水素系溶剤；酢酸エチル、醋酸n-ブチル、酢酸イソブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン系溶剤；メタノール、エタノール、イソブロバノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノール等のアルコール系溶剤；n-ブチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル系；スワゾール310、スワゾール1000、スワゾール1500（以上、いずれもスコモ石油社製）、SHELLSOL A（シェルゾールA、シェル化学社製）等の芳香族石油系溶剤等を挙げることができる。これらの有機溶剤は

20 1種又は2種以上を組合せて使用することができる。
【0062】必要に応じて配合される上記硬化触媒は、本発明組成物の硬化反応を促進するものである。

【0063】硬化剤（B）がメラミン樹脂やベンゾグアナミン樹脂などのアミノ樹脂である場合、特に低分子量の、メチルエーテル化またはメチルエーテルとブチルエーテルとの混合エーテル化アミノ樹脂である場合には、硬化触媒として、りん酸化合物、スルホン酸化合物又はそれらのアミン中和物が好適に用いられる。スルホン酸化合物の代表例としては、p-トルエンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸などを挙げることができる。また、アミン中和物におけるアミンとしては、1級アミン、2級アミン、3級アミンのいずれであってよい。

【0064】硬化剤（B）がブロック化ポリイソシアネート化合物である場合には、硬化剤であるブロック化ポリイソシアネート化合物のブロック剤の解離を促進する硬化触媒が好適であり、好適な硬化触媒として、例えば、オクチル酸錫、ジブチル錫ジ（2-エチルヘキサエト）、ジオクチル錫ジ（2-エチルヘキサエト）、ジオクチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイド、2-エチルヘキサン酸錫などの有機金属触媒などを挙げることができる。

【0065】水性クリヤー塗料
本発明の着色ペース塗料組成物を塗装した塗膜の上に塗装されるクリヤ塗料としては、それ自体既知の水性クリヤ塗料を使用することができる。水性クリヤ塗料の樹脂種としては、基体樹脂として例えば、アクリル樹脂、シリコンアクリル樹脂、ポリエチル樹脂、シリコンポリ

エステル樹脂、アクリル変性エポキシ樹脂、ポリエスチル変性エポキシ樹脂などを挙げることができ、硬化剤として例えは、アミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、エポキシ基含有化合物などを挙げることができ、樹脂の形態としては、水分散型又は水溶性型のいずれであってもよい。また、上塗りクリヤ塗料は、カラークリヤ塗料であってもよい。さらに必要に応じて、有機溶剤、硬化触媒、紫外線吸収剤、塗面調整剤、酸化防止剤、流动性調整剤、ワックス等を適宜含有することができる。

【0066】水性クリヤ塗料に含有される有機溶剂量（中和アミンも含む）としては、塗料中の30重量%以下が好適である。

【0067】塗装仕上げ方法

本発明の塗装仕上げ方法は、基材上に、上記本発明の着色ベース塗料組成物を塗装し、ついで該未硬化着色ベース塗膜上に水性クリヤ塗料をウェット・オン・ウェットで塗装するものである。

【0068】本発明の塗装仕上げ方法における被塗物である基材としては、例えは、ブリキ、アルミニウム、ティンフリースチール、鉄、亜鉛、銅、亜鉛メッキ鋼板、亜鉛と他の金属との合金メッキ鋼板などの金属板；これらの金属にリン酸塩処理やクロメート処理を施した化成処理金属板；これらの金属板や化成処理金属板に、ポリエチレンテラエターニなどのポリエスチル樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリ塩化ビニルなどの樹脂フィルムが積層されてなる樹脂フィルム積層金属板；これらの金属板、化成処理金属板又は樹脂フィルム積層金属板を加工してなる缶などの成型物；木材、プラスチックス、コンクリートなどを挙げることができる。

【0069】上記基材の塗装面としては、なかでも塗装後に缶に成型加工されて缶外表面となる金属板、化成処理金属板又は樹脂フィルム積層金属板の表面が適している。

【0070】本発明方法における着色ベース塗料組成物は、例えは、ロールコーテー塗装、スプレー塗装、ハケ塗り、バーコート塗装、ローラー塗り、オフセット印刷、シルクスクリーン印刷などの方法によって基材上に塗装することができる。その塗装膜厚は、良好な塗膜外観が得られる範囲内において適宜選択すればよいが、通常、乾燥塗膜厚として約1～20μmとなる範囲であり、用途に用いる場合には、約1～8μmの範囲が好ましい。

【0071】一方、着色ベース塗料組成物の塗装された上にウェット・オン・ウェットで塗装される水性クリヤ塗料は、下層の着色ベース層を剥がさなければ困ることがないように塗装する必要があり、ロールコーテー塗装、スプレー塗装、ダイコーテー塗装、カーテンフロー塗装などの方法が適している。塗装膜厚は、良好な塗膜外観が得られる範囲内において適宜選択すればよいが、通常、

乾燥塗膜厚として約1～20μmとなる範囲が適している。

【0072】塗膜の焼付け条件は、塗膜が硬化する条件であればよく、特に制限されるものではないが、通常、150～300℃で10秒～20分間の範囲にあることが適当である。

【0073】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下において、「部」と

「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

【0074】ポリオールの合成

合成例1 ポリエスチル溶液の製造

攪拌機、冷却器、温度制御装置、水分離器、精留塔、空素導入管及び溶剤回収装置を備えた反応装置に、1、6-ヘキサンジオール1611部、1、4-ジメチロールシクロヘキサン351部、トリメチロールプロパン146部、アジピン酸114部、ヘキサヒドロ無水フタル酸300部及びイソフタル酸243部を仕込み、反応容器内の空素置换を行った後、昇温を始め170℃から230℃へ3時間かけて縮合水を除きながら一定速度で昇温し、ついで230℃に1時間保持した。その後、キシレン50部を添加し、230℃に保持したまま水分離器により縮合水を除きながら、さらに3時間反応を進め、ついで冷却し、キシレン464部を添加して、不揮発分約6.9%、ガードナー粘度(20℃)Xのポリエスチル溶液(R-1)を得た。得られた樹脂(固形分)は、樹脂酸価6.5mg KOH/g、水酸基価120mg KOH/g、数平均分子量1,800、重量平均分子量5,200であった。

【0075】合成例2 アクリル樹脂溶液の製造

攪拌機、冷却器、温度制御装置、空素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に、キシレン983部、3-メトキシシチルアセテート240部を仕込み、反応容器内の空素置换を行い、加熱して335℃に保持した。この中に、スチレン600部、イソブチルメタクリレート636部、2-エチルヘキシルアクリレート552部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート612部及びアソビスイソブチロニトリル192部からなる混合物を4時間かけて滴下した。滴下終了後、135℃で30分間熟成し、次にキシレン168部及びアソビスイソブチロニトリル12部からなる混合液を1時間かけて滴下し、その後30分間135℃に保持して、不揮発分約6.3%、ガードナー粘度(20℃)Uのアクリル樹脂溶液(R-2)を得た。得られた樹脂(固形分)は、水酸基価110mg KOH/g、数平均分子量1,900、重量平均分子量4,300であった。

【0076】有機樹脂微粒子の合成

合成例3

50攪拌装置、温度計、冷却管及び加熱マントルを備えた1

40

リットルフラスコに、脱イオン水3536.5部及び「エレミノールJS-2」（三洋化成社製、スルホカク酸系アリル基含有アニオニン性反応性乳化剤の水溶液、固形分3.9%）51部を加え、搅拌しながら90℃まで昇温した。この中に、「VA-086」（和光純薬社製、水溶性アゾアミド重合開始剤、2.2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-ブロピオニアミド]）1.2.5部を脱イオン水500部に溶解した水溶液の2.0%を加えた。フラスコ内を90℃に保持しながら、1.5分後に、ステレン4.70部、n-ブチルアクリレート4.70部及び1.6-ヘキサンジオールジアクリレート6.0部の混合物100部のうちの5.0部を加え、30分間搅拌した後、上記モノマー混合物の残り全量（9.50部）及び上記「VA-086」の水溶液の残り全量の滴下を開始した。モノマー混合物の滴下は3時間、「VA-086」の水溶液の滴下は3.5時間かけてそれぞれ行った。「VA-086」の水溶液の滴下終了後も30分間加熱して90℃に保持した後、室温に冷却し、滤布を用いて取り出し、固形分2.0%の水性ゲル化有機樹脂微粒子分散液を得た。分散液中ににおける有機樹脂微粒子の粒子径は、コーラー社製、ナノナイザーN-4で測定したところ約6.9nmであった。この分散液をステンレスバット上で60℃の電気熱風式乾燥機で乾燥させ、樹脂粉末としての有機樹脂微粒子【1】を得た。

【0077】ポリオルトエステルの製造

製造例1

搅拌機、冷却器、温度制御装置及び溶剤回収装置を備えた反応装置に、オルト酢酸メチル4.24部、2-ブチル-2-エチル-1、3-ブロバンジオール6.40部、ベントエリストリル1.36部及び9.0%ギ酸水溶液4部を仕込み、アルコール交換反応により生成するメタノールを留去しながら約85℃に1時間保持した。その後、2時間かけて190℃まで昇温して3.65部のメタノールを回収し、無色透明で液状のポリオルトエステルAを得た。得られたポリオルトエステルAは、固形分1.00%、ガードナー粘度X*、重量平均分子量1540であった。

【0078】製造例2

搅拌機、冷却器、温度制御装置及び溶剤回収装置を備えた反応装置に、オルトギ酸メチル1.06部、2-ブチル-2-エチル-1、3-ブロバンジオール1.60部及びポリエチル溶液(R-1)9.68部(固形分6.68部)を仕込み、アルコール交換反応により生成するメタノールを留去しながら約85℃に1時間保持した。その後、2時間かけて190℃まで昇温して9.1部のメタノールを回収し、無色透明で液状のポリオルトエステルBを得た。得られたポリオルトエステルBは、固形分7.4%、ガードナー粘度Z、重量平均分子量6950であった。

【0079】製造例3

搅拌機、冷却器、温度制御装置及び溶剤回収装置を備えた反応装置に、オルト酢酸メチル3.60部、ネオベンチルグリコール3.12部、ブラックセル3.05（ダイセル化学工業社製、ボリカプロラクトンボリオール）5.50部及び9.0%ギ酸水溶液3部を仕込み、アルコール交換反応により生成するメタノールを留去ながら約85℃に1時間保持した。その後、2時間かけて190℃まで昇温して2.67部のメタノールを回収し、無色透明で液状のボリオルトエステルCを得た。得られたボリオルトエステルCは、固形分1.00%、ガードナー粘度S、重量平均分子量1640であった。

【0080】製造例4

搅拌機、冷却器、温度制御装置及び溶剤回収装置を備えた反応装置に、オルト酢酸メチル1.20部、2-ブチル-2-エチル-1、3-ブロバンジオール1.60部、アクリル溶液(R-2)1.34.9部(固形分8.50部)及び9.0%ギ酸水溶液2部を仕込み、アルコール交換反応により生成するメタノールを留去しながら約85℃に1時間保持した。その後、2時間かけて190℃まで昇温して9.2部のメタノールを回収し、無色透明で液状のボリオルトエステルDを得た。得られたボリオルトエステルDは、固形分6.8%、ガードナー粘度UV、重量平均分子量5620であった。

【0081】水性クリヤ塗料の製造

製造例5

搅拌機、冷却器、温度制御装置及び窒素ガス吹き込み管を備えた反応装置に、エチレンジグリコールモノブチルエーテル3.0部を仕込み、120℃まで加温した。同温度を保ちながらこの中に、ステレン3.0部、メチルメタクリレート2.0部、2-エチルヘキシルメタクリレート1.8部、ブラックセルFM3（ダイセル化学工業社製、ラクトン変性メタクリレート、固形分1.00%）1.8部、2-ヒドロキシチルメタクリレート1.0部、アクリル酸4部及び重合開始剤であるアソビスイソブチロニトリル1.0部の混合液を3時間かけて滴下した。さらに、同温度で1時間熟成した後アソビスイソブチロニトリル1部とエチレンジグリコールモノブチルエーテル1.0部との混合液を1時間かけて滴下し、同温度で3時間熟成させ、固形分7.1%のアクリル樹脂溶液を得た。

【0082】上記で得られたアクリル樹脂溶液3.9部に、サイメル3.25（三井サイトック社製、メチルエーテル化メラミン樹脂、固形分8.0%）1.5部、エチレンジグリコールモノブチルエーテル9部、N、N-ジメチルアミノエタノール1.4部を加えて搅拌混合した。次いでNacure4167（ネイチャーア4167、キング・インダストリーズ社製、リン酸系触媒、有効成分2.5%）3.2部（有効成分0.8部）を加えて均一に搅拌混合した後、搅拌しながら脱イオン水を徐々に仕込み、固形分4.0%の水性クリヤ塗料を得た。得られた水

性クリヤ塗料の有機溶剤含有量は 2.5% であった。

**【0083】着色ベース塗料組成物の製造
調製例1**

製造例 1 で得たボリオルトエスチル A 50 部にニカラック MX-45 (三和ケミカル社製、メチル/ブチル混合エーテル化メラミン樹脂、固形分 100%) 50 部及び粘度調整のためのスワゾール # 1500 (コスモ石油社製、高沸点芳香族炭化水素系溶剤) / シクロヘキサン / 3-メトキシプロピルアセテート = 40 / 30 / 30 の比率の有機溶剤混合液 a を適量配合してよく混合し、A E R O S I L 200 (エアロジル 200、日本エアロジル社製、微粉シリカ) 5 部及び合成例 3 の有機樹脂微粒子 (1) 5 部を添加して液が均一になるまで攪拌混合した。次いでアルミニペースト 5640NS (東洋アルミニウム社製、ノンリーフィングアルミニ、固形分 80 部) 1 1.4 部を配合して攪拌混合し、さらに N a c u r e 5543 (ネイキュア 5543、キング・インダストリーズ社製、スルホン酸塩系触媒溶液、有効成分 2.5%) 4 部 (有効成分 1 部) を添加した後、上記有機溶剤混合液 a を適宜加えて希釈し、粘度を 2 Pa·s (25°C) に調整して塗料組成物を得た。この塗料組成物の固形分は 6.8% であった。

【0084】調製例 2 ~ 20

調製例 1において、配合組成を後記表 1 及び 2 に示すとおりとする以外は調製例 1 と同様に操作を行ない各塗料組成物を得た。なお、調製例 1.2 においてはボリオルトエスチル C を、また、調製例 2.0 においてはブラクセル 305 (ダイセル化学工業社製、ボリカプロラクトンボリオール、固形分 100%) を用いて赤顔料である IR GAZIN Red A 2 BN (イルガジン レッド A 2 BN、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) をサンドミル分散し、使用に供した。また、実施例 6 及び 9 のエリーテル UE-3200、及び実施例 8 の AR UFON UH-2010 については、あらかじめ上記有機溶剤混合液 a にて固形分 30% になるまで希釈溶解したものを使用した。ここで、調製例 1.3 ~ 20 は比較用に製造したものである。

【0085】塗料の貯蔵安定性

調製例 1 ~ 20 で得た各塗料について下記ボットライフの試験を行なった。その試験結果を後記表 1 及び 2 に示す。

す。

【0086】ボットライフ：各塗料組成物を 100cc のガラス瓶に入れ、密閉して 30°C の暗所に 24 時間放置し、貯蔵後の流动性を下記基準に基づいて評価した。

【0087】○：流动性を有する。

×：流动性がない。

【0088】試験塗板の作成

実施例 1 ~ 12 及び比較例 1 ~ 8

10 上記調製例で得た各着色ベース塗料組成物を、厚さ 0.20mm のティンマニースチール板に厚さ 1.2 μm のホモ P E T (ポリエチレンテレフレート) シートを熱圧着した P E T 鋼板に、それぞれ乾燥膜厚が 3 μm となるようにバーコーター塗装した後、すみやかに調製例 5 で得た水性クリヤ塗料を乾燥膜厚が 5 μm になるようにロール塗装し、昇温気温度 210°C のトンネル型コンベアオーブン内を 2 分間かけて通過させて焼き付け、試験塗板を得た。得られた試験塗板について、下記試験方法に従って試験を行った。

【0089】 その試験結果を後記表 1 及び 2 に示す。

【0090】試験方法

顔料凝聚状態：試験塗板の顔料凝聚状態を目視にて下記基準に基づいて評価した。

【0091】○：顔料凝聚が認められず、顔料本来の色感を呈する。

△：やや顔料凝聚が認められる。

×：著しい顔料凝聚が認められ、顔料本来の色感が全くない。

【0092】デュポン衝撃加工性：J I S K 5400

30 に規定するデュポン式耐衝撃性試験に準じて、撃心の尖端直径が 1/2 インチ、落錘重量 500g、落下距離 30 cm の条件で、試験塗板の塗膜面の裏側から衝撃加工を行なった。試験後の塗膜の割れ状態を目視にて下記基準に基づいて評価した。

【0093】○：塗膜の割れが認められない。

△：塗膜の割れが少し認められる。

×：塗膜の割れが著しい。

【0094】

【表 1】

表1

	実 施 例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
着色ベース塗料組成物	着色ベース塗料調製例番号											
(A) 成分	ボリカットTPA-R	50			45				55			
	ボリカットTPA-C		60									
	ボリカットTPA-C			50			40	30	50		50	50
	ボリカットTPA-C				50							
(B) 成分	ニカラム MK-45	50	40	50			40	30	30		50	50
	サイアル 1123				50							
	デュラネットTPA-100					55						
	デュラネットTPA-B80									30		
(C) 成分	アーテール 5640NS	80	80	80	80	80	80	80	80			
	フレンドカラー 500S										80	
	Iriogin 302											60
	IRGAZIN Red A2EN											30
(D) 成分	エリートUE-3200						20		15			
	タフクリル 502							40				
	ARLON UH-2010								20			
その他成分	Nature 5543	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	ソフ・カーボン・ウレート								0.5			
	AEROSIL 200	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	有機樹脂微粒子	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
塗料性状	固形分	68	60	72	64	61	66	67	68	55	73	66
	ボットライフ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	顔料凝聚状態	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
塗膜性能	デュポン衝撃加工性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0095】

* * 【表2】

表2

	比 較 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
着色ベース塗料組成物	着色ベース塗料調製例番号							
(A) 成分	ボリカットTPA-R/C	20						
	ボリエスル樹脂R-1		60					
	ブリオゼ 305			50			50	50
	アクリル樹脂R-2				50			
(B) 成分	ニカラム MK-45	80	40	50			50	50
	サイアル 1123				50			
	デュラネットTPA-100					55		
	デュラネットTPA-B80							
(C) 成分	アーテール 5640NS	80	80	80	80	80		
	フレンドカラー 500S						80	
	Iriogin 302							60
	IRGAZIN Red A2EN							30
その他成分	Nature 5543	1	1	1	1	1	1	1
	AEROSIL 200	5	5	5	5	5	5	5
	有機樹脂微粒子	5	5	5	5	5	5	5
塗料性状	固形分	70	49	61	52	51	63	59
	ボットライフ	○	○	○	○	×	○	○
	顔料凝聚状態	△	×	×	×	×	×	×
塗膜性能	デュポン衝撃加工性	×	○	○	○	○	○	○

【0096】表1及び2における配合の値は固形分量又は有効成分量を示し、註は、それぞれ下記の意味を有する。

(註1) サイアル 1123 : 三井サイテック社製、メチル/エチル混合エーテル化ベンゾグアニン樹脂、固形分100%

(註2) デュラネットTPA-100 : 基化成工業社製、ヘキサメチレンジイソシアネート系ボリイソシアネート化合物、固形分100%

(註3) デュラネットTPA-B80X : 基化成工業社製、ヘキサメチレンジイソシアネート系プロックボリイ

ソシアネート化合物、固形分80%

(註4) アルペースト 5640NS : 東洋アルミニウム社製、ノンリーフィングアルミペースト、平均粒径1.4 μm、固形分70%

(註5) フрендカラー 500S : 昭和アルミバウダ社製、着色アルミニウム顔料、平均粒径1.7 μm、固形分54%

(註6) Iriogin 302 (イリオジン302) : メルク・ジャパン社製、ゴールド着色パール顔料、粒径5~25 μm、固形分100%

(註7) エリートUE-3200 : ユニチカ社製、ボ

ソニアート化合物、固形分80%

リエスル樹脂、平均分子量16,000、水酸基価6、固形分100%

(註8) タケラックU-502:試田薬品工業社製、アルキド樹脂、平均分子量2,340、水酸基価5.2、固形分100%

(註9) ARUFON UH-2010(アルフォンUH-2010):東亜合成社製、アクリル樹脂、平均分子量10,000、水酸基価9.0、固形分100%

【0097】

* 【発明の効果】本発明の塗装仕上げ方法は、基材上に、ハイソリッド溶剤型着色ベース塗料組成物を塗装し、ついで水性クリヤ塗料をウェット・オン・ウェットで塗装するものであるが、この着色ベース塗料に使用されるボリオール樹脂における水酸基がオルトエステルによりブロック化することにより、ハイソリッド化による塗料の貯蔵安定性低下がなく、また、水性クリヤ塗料をウェット・オン・ウェットで塗装しても混層することなく、優れた外観の総合塗膜を形成することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
C 09 D 175/08

F I
C 09 D 175/08

テ-コ-ド(参考)

(72) 発明者 松野 吉純
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72) 発明者 会田 陽彦
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

F ターム(参考) 4D075 AB10 CA47 DB01 DC42 EA06
EA43 EB22 EB33 EB35 EB52
EC11 EC37
4J038 CD092 CG002 DA142 DA162
DA172 DA192 DB002 DD002
DB122 DG001 DG051 DG111
DG131 DG151 DG161 DG191
DG271 DG301 GA02 GA03
HA026 HA036 HA216 HA286
HA356 HA376 HA446 HA536
HA546 JC29 JC39 KA03
KA08 MA07 MA10 NA26 NA27
PA15 PC02 PC04 PC08

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-314060

(43)Date of publication of application : 11.11.2004

(51)Int.CI.

B05D 7/02

B05D 1/36

C09D133/14

C09D175/06

(21)Application number : 2004-087678

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 24.03.2004

(72)Inventor : SUWAMA MASAKI

KATO ATSUYA

(30)Priority

Priority number : 2003089642 Priority date : 28.03.2003 Priority country : JP

(54) COATING FILM FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED. To provide a method for forming a coating film on a part of a hard resin product, excellent in low-temperature curing property, adhesion property and finishing property.

SOLUTION: The method for forming the coating film is composed of coating a coloring base paint and a clear paint on the part of the hard resin product and curing both the films. The clear paint, containing a hydroxyl group-containing acrylic resin (A) having a hydroxy group value of 80-160 mgKOH/g and a curing agent (B) are used, wherein a content of the acrylic resin (A) is 60-90wt% and the content of the curing agent (B) is 10-40wt% based on a total fixed content of the acrylic resin (A) and the curing agent (B). This hydroxyl group-containing acrylic resin (A) is obtained by radical-copolymerizing (a) a primary hydroxyl group containing monomer of 8-30wt%, (b) a secondary hydroxyl group-containing monomer of 10-40wt%, selected from 4-hydroxybutyl(metha)acrylate monomer and ϵ -caprolactone modified vinyl monomers that are obtained by ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone with hydroxyalkyl(metha) acrylate, and (c) other polymerizable unsaturated monomer of 30-82wt%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2004-314060

(P2004-314060A)

(43)公開日 平成16年11月11日(2004.11.11)

(51)Int.CI. 7

B 0 5 D 7/02

B 0 5 D 1/36

C 0 9 D 133/14

C 0 9 D 175/06

F I

B 0 5 D 7/02

B 0 5 D 1/36

C 0 9 D 133/14

C 0 9 D 175/06

テーマコード(参考)

4 D 0 7 5

4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 2 1 O L

(全 1 7 頁)

(21)出願番号 特願2004-87678(P2004-87678)

(22)出願日 平成16年3月24日(2004.3.24)

(31)優先権主張番号 特願2003-89642(P2003-89642)

(32)優先日 平成15年3月28日(2003.3.28)

(33)優先権主張国 日本国 (JP)

(71)出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(74)代理人 100060782

弁理士 小田島 幸吉

(74)代理人 100074217

弁理士 江角 洋治

(74)代理人 100083241

弁理士 安田 修

(72)発明者 旗訪間 昌己

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

(72)発明者 加藤 敦也

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】塗膜形成方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】硬質樹脂製部品上に、低温硬化性、付着性、仕上がり性などに優れた塗膜を形成する方法の提供。

【解決手段】硬質樹脂製部品上に、着色ベース塗料、クリヤ塗料を塗装し、両塗膜を硬化させることからなる塗膜形成方法において、(a)4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートモノマー、及びヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートにε-カプロラクトンを開環重合させることにより得られるε-カプロラクトン変性ビニルモノマーより選ばれる1級水酸基含有モノマー8~30重量%、(b)2級水酸基含有モノマー10~40重量%及び(c)その他の重合性不饱和モノマー30~82重量%をラジカル共重合することにより得られる水酸基含有モノマー80~160mgKOH/gの水酸基含有アクリル樹脂(A)及び硬化剤(B)を、アクリル樹脂(A)と硬化剤(B)との合計固形分を基準にして、アクリル樹脂(A)60~90重量%及び硬化剤(B)10~40重量%の割合で含んでなるクリヤ塗料を使用する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硬質樹脂製部品上に、着色ベース塗料、次いでクリヤ塗料を塗装し、両塗膜を硬化させることからなる塗膜形成方法において、クリヤ塗料として、(a) 4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートモノマー、及びヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートにε-カプロラクトンを開環重合させることにより得られるε-カプロラクトン変性ビニルモノマーより選ばれる1級水酸基含有モノマー 8～30重量%、(b) 2級水酸基含有モノマー 10～40重量%及び(c) その他の重合性不飽和モノマー 30～82重量%をラジカル共重合することにより得られる水酸基価が80～160mg KOH/g の水酸基含有アクリル樹脂(A)及び硬化剤(B)を、アクリル樹脂(A)と硬化剤(B)との合計固形分を基準にして、アクリル樹脂(A) 60～90重量%及び硬化剤(B) 10～40重量%の割合で含んでなるクリヤ塗料を使用することを特徴とする塗膜形成方法。

【請求項 2】

着色ベース塗料が水酸基価が、40～120のポリエステルポリオールと、ヒドロキシ化合物で変性したイソシアヌレート型ポリイソシアネートをマロン酸ジアルキルエステル及びアセト酢酸エステルでブロックした脂肪族及び／又は脂環式ブロックポリイソシアネートとを含んでなる1液型の着色ベース塗料である請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

水酸基含有アクリル樹脂(A)が100～140mg KOH/g の範囲内の水酸基価を有する請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

水酸基含有アクリル樹脂(A)が5,000～20,000の範囲内の重量平均分子量を有する請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

水酸基含有アクリル樹脂(A)が0～40mg KOH/g の範囲内の酸価を有する請求項1に記載の方法。

【請求項 6】

ε-カプロラクトン変性ビニルモノマーが下記式(I)

$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{COO}-\text{R}^2-\text{O}(\text{COC}_5\text{H}_9\text{O})_n\text{H} \quad (\text{I})$$

式中、

R^1 は水素原子又はメチル基であり、

R^2 は炭素数2～6、特に2もしくは3のアルキレン基であり、

nは1～10、好ましくは1～5の整数である、

で示されるものである請求項1に記載の方法。

【請求項 7】

R^1 が水素原子であり、 R^2 がエチレン基である請求項6に記載の方法。

【請求項 8】

2級水酸基含有モノマー(b)が2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、及び(メタ)アクリル酸とエポキシ基含有化合物の付加物よりなる群から選ばれる請求項1に記載の方法。

【請求項 9】

2級水酸基含有モノマー(b)が2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートである請求項1に記載の方法。

【請求項 10】

その他の重合性不飽和モノマー(c)がスチレン、(メタ)アクリル酸のアルキルエスル及び(メタ)アクリル酸よりなる群から選ばれる請求項1に記載の方法。

【請求項 11】

水酸基含有アクリル樹脂(A)がモノマー(a) 10～25重量%、モノマー(b) 15～35重量%およびモノマー(c) 40～75重量%をラジカル共重合することにより

得られるものである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2】

硬化剤 (B) がブロック化されていてもよいポリイソシアネート化合物である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

クリヤ塗料がアクリル樹脂 (A) 及び硬化剤 (B) を、両者の合計固形分を基準にして、アクリル樹脂 (A) 65～85 重量% 及び硬化剤 (B) 15～35 重量% の割合で含んでなる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

クリヤ塗料がアクリル樹脂 (A) 及び硬化剤 (B) の合計固形分を基準にして 1～20 重量% の水酸基含有オリゴマー (C) をさらに含んでなる請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 1 5】

水酸基含有オリゴマー (C) がカルボキシル基含有化合物とエポキシ基含有化合物との反応生成物である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 6】

水酸基含有オリゴマー (C) が 200～800 mg KOH/g の範囲内の水酸基価を有する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 7】

水酸基含有オリゴマー (C) が 1,000 以下の重量平均分子量を有する請求項 1 に記載の方法。 20

【請求項 1 8】

着色ペース塗料及びクリヤ塗料の両塗膜の硬化を 2 コート 1 ベーク方式又は 2 コート 2 ベーク方式によって行う請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 9】

硬化を 60～70 ℃ の温度で行う請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 0】

(a) 4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートモノマー、及びヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートに ε-カプロラクトンを開環重合することにより得られる ε-カプロラクトン変性ビニルモノマーより選ばれる 1 級水酸基含有モノマー 8～30 重量%、(b) 2 級水酸基含有モノマー 10～40 重量% 及び (c) その他の重合性不飽和モノマー 30～82 重量% をラジカル共重合することにより得られる水酸基価が 80～160 mg KOH/g の水酸基含有アクリル樹脂 (A) 及び硬化剤 (B) を、アクリル樹脂 (A) と硬化剤 (B) の合計固形分を基準にして、アクリル樹脂 (A) 60～90 重量% 及び硬化剤 (B) 10～40 重量% の割合で含んでなるクリヤ塗料。 30

【請求項 2 1】

請求項 1 に記載の方法によって得られる塗装物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ドアミラー、ホイルキャップ、ドアハンドル、樹脂フェンダー、ラジエーターアーチ、エアロバーツなどの自動車用硬質樹脂製部品上に、低温硬化性、付着性、仕上がり性などに優れた塗膜を形成する方法に関する。 40

【背景技術】

【0002】

ドアミラー、ホイルキャップ、ドアハンドル、エアロバーツなどの自動車用硬質樹脂（例えば、ABS 樹脂、PC 樹脂など）製部品に塗装されるクリヤ塗料に要求される重要性として、平滑性、光沢、鮮映性等の仕上り外観の優れた塗膜を形成することが挙げられる。

【0003】

自動車用硬質樹脂製部品の塗装のために現在用いられているアクリル樹脂とポリイソシ

アネートなどの硬化剤を主成分とするクリヤ塗料により、仕上り性、塗膜性能、塗料安定性などに優れた塗膜を形成することができる。

【0004】

しかし、近年、低温短時間焼付けによる塗装ラインの省エネルギー化、コンペア速度上昇による生産性向上などのために、硬質樹脂製部品の焼付け条件（温度～時間）は、従来、80～90℃-40～60分間であったのが、60～70℃-10～25分間、好ましくは65～70℃-15～20分間となり、かかる条件下で焼き付け後、室温に放置した場合において、タック性が良好（塗膜の粘着性がなく、手で触れても指紋がつかない状態）で、かつ仕上がり性、塗膜性能、塗料安定性に優れた塗膜を形成することができるクリヤ塗料の開発が要求されている。

【0005】

従来、ABS樹脂素材上に塗装される塗料として、非分散型共重合体含有液及びアクリル樹脂を含んでなる塗料が知られている（特許文献1）。しかしながら、この塗料は、75℃で30分間焼き付けすることにより硬質塗膜を形成するが、それより低温で短時間焼き付けを行うと、塗膜性能、仕上り性、塗料安定性のいずれかに不具合を生じるという問題がある。

【特許文献1】特開2002-326051号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、硬質樹脂製部品上に、低温短時間の焼き付けにより、仕上がり性、塗膜性能、塗料安定性などに優れた塗膜を形成することができる塗膜形成方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、今回、特定組成のモノマー混合物を共重合させることにより得られるアクリル樹脂と硬化剤とを特定の割合で含有するクリヤ塗料を用いることにより、上記の目的を達成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

かくして、本発明は、硬質樹脂製部品上に、着色ベース塗料、次いでクリヤ塗料を塗装し、両塗膜を硬化させることからなる塗膜形成方法において、クリヤ塗料として、(a)4-ヒドロキシピル（メタ）アクリレートモノマー、及びヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートにε-カプロラクトンを開環重合させることにより得られるε-カプロラクトン変性ビニルモノマーより選ばれる1級水酸基含有モノマー 8～30重量%、(b)2級水酸基含有モノマー 10～40重量%及び(c)その他の重合性不飽和モノマー 30～82重量%をラジカル共重合することにより得られる水酸基含有モノマー 80～160mg KOH/gの水酸基含有アクリル樹脂（A）及び硬化剤（B）を、アクリル樹脂（A）と硬化剤（B）との合計固形分を基準にして、アクリル樹脂（A） 60～90重量%及び硬化剤（B） 10～40重量%の割合で含んでなるクリヤ塗料を使用することを特徴とする塗膜形成方法を提供するものである。

【0009】

上記のクリヤ塗料は低温硬化性に優れており、本発明によれば、硬質樹脂製部品上に、低温短時間の焼き付けにより、仕上がり性、塗膜性能、塗料安定性などに優れた塗膜を形成せしめることができる

以下、本発明の方法についてさらに詳細に説明する。

【0010】

被塗物

本発明の方法が適用対象とする被塗物は、自動車用のドアミラー、ホイルキャップ、ドアハンドル、エアロバーツなどに用いられている、アクリロニトリルバタジエンスチレン樹脂（ABS樹脂）やポリカーボネート樹脂（PC樹脂）などの硬質樹脂製の部品である

【0011】

本発明の方法によれば、これら硬質樹脂製部品上に、着色ベース塗料を塗装した後、クリヤ塗料が塗装される。

着色ベース塗料

着色ベース塗料は、クリヤ塗料に先立って、硬質樹脂製部品上に塗装される塗料であり、硬質樹脂に対する付着性が良好なそれ自体既知の着色ベース塗料を使用することができる。具体的には、例えば、水酸基価が40～120のポリエステルポリオールと、ヒドロキシ化合物で変性したイソシアヌレート型ポリイソシアネートをマロン酸ジアルキルエステル及びアセト酢酸エステルでブロックした脂肪族及び／又は脂環式ブロックポリイソシアネートとを含んでなる1液型の着色ベース塗料を使用することができる。

【0012】

上記ポリエステルポリオールとしては、静的ガラス転移温度が-80～0℃、好ましくは-65～-20℃の範囲内にあり且つ水酸基価が40～120mg KOH/g、好ましくは60～100mg KOH/gの範囲内にある水酸基含有ポリエステル樹脂が好適である。ここで、静的ガラス転移温度は、例えば、示差走査熱量計「DSC-C-50Q型」（島津製作所製、商品名）を用い、試料を測定カップにとり、真空吸引して完全に溶剤を除去した後、3℃/分の昇温速度で-100℃～+100℃の範囲の熱量変化を測定したときの、低温側の最初のベースラインの変化点の温度である。

【0013】

かかるポリエステルポリオールは、例えば、多塩基酸と多価アルコールとをそれ自体既知の方法に従い、水酸基過剰の条件下でエステル化反応せしめることによって得ることができる。多塩基酸は、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物であり、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ビロメリット酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ハイミック酸、コハク酸、ヘット酸及びこれらの無水物などがあげられ、多価アルコールは、1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物であり、例えば、エチレンギリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオベンチルグリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ベンタエリスリトール、ジベンタエリスリトール、ソルビトールなどがあげられる。ポリエステルへの水酸基の導入は、例えば、1分子中に3個以上の水酸基を有する多価アルコールを併用することによって行なうことができる。また、ポリエステルポリオールの静的ガラス転移温度は、これらの多塩基酸及び多価アルコールの種類や比率などによって任意に調整することができる。

【0014】

硬化剤として使用される上記脂肪族及び／又は脂環式ブロックポリイソシアネートは、ヒドロキシ化合物で変性されたイソシアヌレート型ポリイソシアネートをマロン酸ジアルキルエステル及びアセト酢酸エステルでブロックしたものである。イソシアヌレート型ポリイソシアネートのヒドロキシ化合物による変性は、イソシアネート基とヒドロキシル基との間のウレタン化反応であり、ポリイソシアネートをイソシアヌレート化する前又は後に行なうことができ、特に、イソシアヌレート化する前に行なうことが好ましい。

【0015】

イソシアヌレート化されるポリイソシアネート化合物としては、1分子中に2個のイソシアネート基を有する脂肪族又は脂環式のジイソシアネート化合物が好ましく、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ベンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどがあげられ、中でも特に、ヘキサメチレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートが塗膜の耐候性などにすぐれているので好ま

しい。

【0016】

また、変性に使用されるヒドロキシ化合物は、1分子中に1個もしくは2個以上の水酸基を有する化合物であり、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、フェノールなどの一価アルコール；エチレングリコール、ブロビレングリコール、ブタンジオール、ベンタンジオール、ヘキサンジオール、シクロヘキサンジオール、ジメチロールシクロヘキサン、ネオベンチルグリコール、トリメチルベンタンジオールなどの二価アルコール；トリメチロールプロパン、グリセリン、ベンタエリスリトールなどの多価アルコール；水酸基含有アクリル樹脂、水酸基含有ポリエステル樹脂、水酸基含有ポリエーテル樹脂などの水酸基含有樹脂等があげられる。

【0017】

ヒドロキシ化合物の使用量は、イソシアネート基に対する水酸基の割合が0、1～20当量%、好ましく0、5～15当量%、より好ましくは1～10当量%の範囲内となるような量が適している。

【0018】

ウレタン化反応は、触媒の存在下で既知の方法で行なうことができ、使用しうる触媒としては、例えば、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムなどのテトラアルキルアンモニウムのハイドロオキサイドや有機酸塩；トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム、トリメチルヒドロキシプロピルアンモニウム、トリエチルヒドロキシエチルアンモニウム、トリエチルヒドロキシプロピルアンモニウムなどのヒドロキシアルキルアンモニウムのハイドロオキサイドや有機酸塩；酢酸、カプロン酸、オクチル酸、ミリストン酸などのアルキルカルボン酸のアルカリ金属塩；該アルキルカルボン酸と錫、亜鉛、鉛などの金属との塩；ヘキサメチレンジシラザンなどのアミノシリル基含有化合物などがあげられる。これらの触媒は、通常、イソシアネート化合物に対して10 ppm～1重量%の範囲内で使用することができる。

【0019】

ウレタン化反応は有機溶剤の存在下又は不存在下に行なうことができる。有機溶剤としてはイソシアネート基に対して不活性な任意の溶剤を用いることができる。また、反応温度は、通常、20～160℃、好ましくは40～130℃の範囲内とすることができる。反応が終点に達すると、例えば、スルホン酸、りん酸などにより触媒を失活させ、反応を停止することが好ましい。反応後、未反応物及び有機溶剤を除去することにより、ヒドロキシ化合物で変性されたイソシアヌレート型ポリイソシアネートが得られる。

【0020】

かくして得られるヒドロキシ化合物で変性されたイソシアヌレート型ポリイソシアネートは、次いで、マロン酸ジアルキルエステル及びアセト酢酸エステルを併用してブロック化する。

【0021】

マロン酸ジアルキルエ斯特爾としては、例えば、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジイソプロピル、マロン酸ジノーブチル、メチルマロン酸ジエチル、マロン酸ベンジルメチル、マロン酸ジフェニルなどがあげられ、また、アセト酢酸エ斯特爾としては、例えば、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸ノーブチル、アセト酢酸ベンジル、アセト酢酸フェニルなどがあげられる。一般に、マロン酸ジアルキルエ斯特爾はイソシアネート基に対して30～90当量%、特に50～80当量%の範囲内、そしてアセト酢酸エ斯特爾はイソシアネート基に対して10～70当量%、特に20～50当量%の範囲内で使用するのが適している。これらの2種類のブロック剤以外に、例えば、アルコール系、フェノール系、オキシム系、アミン系、糖アミド系、イミダゾール系、ビリジン系、メルカプタン系などのブロック剤を、イソシアネート基に対して、20当量%以下の範囲内で使用することもできる。イソシアネート基のブロック化反応はそれ自体既知の方法で行なうことができる。

【0022】

本発明において好適に使用することができる着色ベース塗料は、上記のようにして得られるポリエステルポリオールとブロックポリイソシアネートとを含んでなる1液型の着色ベース塗料であり、これら両成分の比率は、固形分量に基いて、一般に、ポリエステルポリオール100重量部あたり、ブロックポリイソシアネートが10～50重量部、特に25～40重量部の範囲内が適している。

【0023】

着色ベース塗料は、以上に述べたポリエステルポリオール及びブロックポリイソシアネートに着色顔料を配合し、有機溶剤及び／又は水に溶解又は分散せしめることにより調製することができるが、さらに必要に応じて、体质顔料、触媒などの塗料用添加剤を含有させることも可能である。

【0024】

着色顔料としては、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、黄鉛、黄土、黄色酸化鉄、ハンザエロー、ピグメントエロー、クロムオレンジ、クロムバーミリオン、バーマニントオレンジ、アンバー、バーマネントレッド、ブリリアントカーミン、ファストバイオレット、メチルバイオレットレーキ、群青、紺青、コバルトブルー、フタロシアニンブルー、ピグメントグリーン、ナフトールグリーンなどのソリッドカラー顔料；アルミニウム粉、蒸着アルミニウム、酸化アルミニウムブロンズ粉、銅粉、錫粉、雲母状酸化鉄などのメタリック顔料；酸化チタンや酸化鉄で被覆した雲母フレーク、雲母フレークなどの光干涉性顔料があげられるが、これらのみに限定されるものではない。これらは単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができ、ソリッドカラー塗料、メタリック塗料及び光干涉性塗料とすることができる。

【0025】

着色ベース塗料は、粘度を12～15秒／フォードカップ#4／20℃に調整した後、エアスプレー塗装、エアレスプレー塗装、静電塗装、浸漬塗装など方法により硬質樹脂製部品上に塗装することができる。塗装膜厚は、硬質樹脂製部品の種類などによって変えることができるが、一般には、硬化塗膜に基いて10～40μm、特に15～25μmの範囲内が適している。

【0026】

着色ベース塗料の塗膜は、必要に応じて、通常、60～100℃、好ましくは70～09℃の温度で5～40分間、好ましくは15～30分間程度加熱することにより硬化させることができる。

クリヤ塗料

本発明の方法に従い着色ベース塗料の塗表面に適用されるクリヤ塗料は、水酸基含有アクリル樹脂（A）及び硬化剤（B）を必須成分とし、且つさりに好ましくは、オリゴマー（C）を含んでなるものである。以下、これらの成分についてさらに詳しく説明する。

水酸基含有アクリル樹脂（A）：

水酸基含有アクリル樹脂（A）は、

(a) 4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートモノマー、及びヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートにε-カプロラクトンを開環重合させることにより得られるε-カプロラクトン変性ビニルモノマーより選ばれる1級水酸基含有モノマー 8～30重量%

、

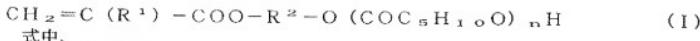
(b) 2級水酸基含有モノマー 10～40重量%、及び

(c) その他の重合性不飽和モノマー 30～82重量%

をラジカル共重合することにより得られる水酸基含有モノマーは、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートにε-カプロラクトンを開環重合させることにより得られるものである。

【0027】

上記モノマー（a）成分におけるε-カプロラクトン変性ビニルモノマーは、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートにε-カプロラクトンを開環重合させることにより得られるものであり、下記式（I）



R^1 は水素原子又はメチル基であり、

R^2 は炭素数2~6、特に2もしくは3のアルキレン基であり、
 n は1~10、好ましくは1~5の整数である、

で示されるものが包含され、中でも特に、上記式(1)において、 R^1 が水素原子であり、 R^2 がエチレン基であるものが好適である。そのような ϵ -カプロラクトン変性ビニルモノマーはそれ自体既知のものであり、市販品として、例えば、「ブラックセルFA-1」、「ブラックセルFA-2」、「ブラックセルFA-3」、「ブラックセルFA-4」、「ブラックセルFA-5」、「ブラックセルFM-1」、「ブラックセルFM-2」、「ブラックセルFM-3」、「ブラックセルFM-4」、「ブラックセルFM-5」(以上、いずれもダイセル化学(株)製、商品名)などをあげることができる。

【0 0 2 8】

1級水酸基含有モノマー(a)としては、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートモノマー又は ϵ -カプロラクトン変性ビニルモノマーのいずれかを単独又は両者を組み合わせて使用することができる。

【0 0 2 9】

これらのモノマー(a)成分は、得られる水酸基含有アクリル樹脂(A)と硬化剤(B)との反応性を向上させ、塗膜の低温硬化性に寄与する。

【0 0 3 0】

2級水酸基含有モノマー(b)は、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどのアルキル部分の炭素数が3~6、特に3または4のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；(メタ)アクリル酸とエポキシ基含有化合物との付加物(例えば、カージュラーE 10、油化シェルエボキシ社製、商品名)などがあげられ、中でも特に、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0 0 3 1】

これらのモノマー(b)成分中の2級水酸基は、着色ベース塗膜との付着性向上に寄与する。

【0 0 3 2】

その他の重合性不飽和モノマー(c)は、上記モノマー(a)及び/又はモノマー(b)と共に重合可能なものであり、具体的には、例えば、ステレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロロスチレンなどのビニル芳香族化合物；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブロピル、(メタ)アクリル酸イソブロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル(メタ)アクリル酸sec-ブチル(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなどの(メタ)アクリル酸の炭素数1~24、特に1~18のアルキルエチル又はシクロアルキルエチル；(メタ)アクリル酸メトキシブチル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシブチルなどの(メタ)アクリル酸の炭素数2~18のアルコキシアルキルエチル；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノブロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジ-tert-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノブロピル(メタ)アクリルアミドなどのアミノ基含有アクリル系モノマー；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などのカルボキシル基含有アクリル系モノマー；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオ

ルジアクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ベンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ベンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ベンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジベンタエリスリトールベンタ（メタ）アクリレート、ヒドロキシソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、ネオベンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、グリセロールアリオキシジ（メタ）アクリレート、1, 1, 1-トристリス（ヒドロキシメチル）エタンジ（メタ）アクリレート、1, 1, 1-トристリス（ヒドロキシメチル）エタントリ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどの多不飽和アクリルモノマー等が挙げられる。これらの中で特に、ステレン、（メタ）アクリル酸のアルキルエステル、（メタ）アクリル酸が好適である。これらは水酸基含有アクリル樹脂（A）に望まれる特性に応じてそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0 0 3 3】

水酸基含有アクリル樹脂（A）は、以上に述べた1級水酸基含有モノマー（a）、2級水酸基含有モノマー（b）及びその他の重合性不飽和モノマー（c）を、それを自体既知のラジカル重合法に従い、例えば、重合開始剤の存在下に、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中で、約50℃～約300℃、好ましくは約60℃～約250℃の温度において、有機溶剤中で、約1時間～約24時間、好ましくは約2時間～約10時間ラジカル共重合することによって製造することができる。

【0 0 3 4】

その際の各モノマーの使用割合は、モノマー（a）、（b）及び（c）の合計量を基準にして、以下のとおりとすることができる。

【0 0 3 5】

モノマー（a）：8～30重量%、好ましくは10～25重量%、さらに好ましくは15～20重量%、
 モノマー（b）：10～40重量%、好ましくは15～35重量%、さらに好ましくは20～30重量%、
 モノマー（c）：30～82重量%、好ましくは40～75重量%、さらに好ましくは50～65重量%。

【0 0 3 6】

ここでモノマー（a）が8重量%未満では得られるクリヤ塗料の低温硬化性が不十分となり、他方、30重量%を越えるとクリヤ塗料の塗料安定性が損なわれる可能性がある。また、モノマー（b）が10重量%未満では得られるクリヤ塗料の付着性が十分ではなく、他方、40重量%を越えるとクリヤ塗料の安定性を損なわれる可能性がある。

【0 0 3 7】

上記重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル、ジ-tert-ブチルハイドロバーオキサイド、アゾビスマチルバレノニトリル、アゾビシイソブチロニトリルなどがあげられる。また、ラジカル重合反応に用いられる有機溶剤としては、例えは、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素溶剤；メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤；n-ブタノール、エチルセロルソルブ、ブチルセロソルブ、メトキシプロパノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのアルコール系溶剤等があげられる。これらの有機溶剤はそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0 0 3 8】

かくして得られる水酸基含有アクリル樹脂（A）は、80～160mgKOH/g、好ましくは90～150mgKOH/g、さらに好ましくは100～140mgKOH/gの範囲内の水酸基価を有することができる。また、該水酸基含有アクリル樹脂（A）は、一般に、5,000～20,000の範囲内、好ましくは7,500～17,500、さら

に好ましくは10,000～15,000の範囲内の重量平均分子量、及び0～40mg KOH/g、好ましくは0.5～30mg KOH/g、さらに好ましくは1～20mg KOH/gの範囲内の酸価を有していることが望ましい。

【0039】

硬化剤(B) :

本発明においてクリヤ塗料に使用される硬化剤(B)は、以上に述べた水酸基含有アクリル樹脂(A)中の水酸基と反応して該アクリル樹脂(A)を硬化させることができるものであり、好適には、ポリイソシアネート化合物を使用することができる。

【0040】

ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート類;水素添加キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネート類;トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類;トリフェニルメタン-4,4',4"-トリイソシアネート、1,3,5-トリイソシアナトベンゼン-2,4,6-トリイソシアナトルエン、4,4'-ジメチルジフェニルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアネートなどの3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物;これらの有機ポリイソシアネートと多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂もしくは水などの付加物;上記の如き有機ポリイソシアネート同志の環化重合体又はイソシアネート・ピウレット体などをあげることができる。

【0041】

これらポリイソシアネート化合物としては、市販のもの、例えば、バーノックD-750、バーノックD-800、バーノックDN-950、バーノックDN-970、バーノックDN-15-455(以上、いずれも大日本インキ化学工業社製、商品名)、デスマジュールL、デスマジュールN、デスマジュールHL、デスマジュール3200、デスマジュールN3300、デスマジュール3500(以上、いずれも住化バイエルウレタン社製、商品名)、タケネートD-102、タケネートD-202、タケネートD-110、タケネートD-123N、タケネートD-140N、タケネートD-160N、タケネートD-165N、タケネートD-170HN(以上、いずれも三井武田ケミカル社製、商品名)、コロネートEH、コロネートL、コロネートHL、コロネート203(以上、いずれも日本ポリウレタン工業社製、商品名)、デュラネート24A-90CX(旭化成ケミカルズ社製、商品名)などを使用することができる。

【0042】

これらのポリイソシアネート化合物は、イソシアネート基がブロックされていてもよく、そのためのブロック剤としては、例えば、オキシム、フェノール、アルコール、ラクタム、マロン酸エステル、メルカプタンなどがあげられる。ブロック化ポリイソシアネート化合物としては、市販品を使用することができ、代表的な市販品としては、例えば、バーノックD-550(大日本インキ化学工業社製、商品名)、タケネートB-815-N(三井武田ケミカル社製、商品名)、アディトールVXL-80(ドイツ国、ヘキスト社製、商品名)、コロネート2507(日本ポリウレタン工業社製、商品名)、デスマデュールN3500(住化バイエルウレタン社製、商品名)などがあげられる。

【0043】

クリヤ塗料 :

本発明に従い前述の着色ベース塗料の塗膜上に適用されるクリヤ塗料は、以上に述べた水酸基含有アクリル樹脂(A)と硬化剤(B)を含んでなるものであり、アクリル樹脂(A)と硬化剤(B)の配合比率は、これら両成分の合計固形分を基準にして、アクリル樹脂(A)は60～90重量%、好ましくは65～85重量%、さらに好ましくは70～80重量%の範囲内、そして硬化剤(B)は10～40重量%、好ましくは15～35重量%、さらに好ましくは20～30重量%の範囲内とすることができる。

【0044】

また、クリヤ塗料には、塗膜の平滑性、付着性などを向上させるために、必要に応じて水酸基含有オリゴマー（C）を配合することができる。

【0045】

水酸基含有オリゴマー（C）には、カルボキシル基含有化合物とエポキシ基含有化合物との反応生成物が含まれ、このオリゴマーは、少なくとも、カルボキシル基含有化合物のカルボキシル基とエポキシ基含有化合物のエポキシ基との開環エステル化反応により生成する水酸基を有する。

【0046】

カルボキシル基含有化合物は、1分子中に1個もしくは2個以上のカルボキシル基を有する化合物であり、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、2-エチルヘキサン酸、オクタン酸、ドデカン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ビバル酸、バーサチック酸、安息香酸などのモノカルボン酸；コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラヒドロタル酸、フタル酸、ブタントリカルボン酸、ブantanテトラカルボン酸、無水トリメリット酸などのポリカルボン酸；グリコール酸、乳酸、りんご酸、クエン酸、酒石酸、ヒドロキシビバル酸、ジメチロールプロピオノ酸、ジメチロールブタン酸、グルコン酸などのオキシ酸などがあげられ、これらの無水物も使用することができる。また、予めこれらの無水物とグリコール類を反応せしめたものも利用することができます。その具体例としては、例えば、トリメチロールプロパンとヘキサヒドロ無水フタル酸との反応物、トリメチロールプロパンと無水コハク酸との反応物などがあげられる。これらのうち、水酸基及びカルボキシル基が併存するオキシ酸や、無水物とグリコール類とを反応させてなる水酸基及びカルボキシル基が併存する化合物などが好ましく、これらを使用することにより、多数の水酸基をオリゴマー（C）中に導入することができる。なかでも特に、オキシ酸が好適である。

【0047】

エポキシ基含有化合物は、1分子中に1個もしくは2個以上のエポキシ基を有する化合物であり、それ自体既知の化合物を使用することができ、例えば、（イ）グリシドール、（ロ）水酸基含有化合物とエビハロヒドリンとのエーテル化反応により得られるエポキシ基含有化合物、（ハ）カルボキシル基含有化合物とエビハロヒドリンとのエステル化反応により得られるエポキシ基含有化合物、（二）不飽和基と過酸化物の反応により得られるエポキシ基含有化合物などがあげられる。

【0048】

グリシドール（イ）は、2, 3-エポキシー-1-プロパノールであり、例えば、アリルアルコールと安息香酸又はタングステン酸と過酸化水素の反応により得られる。

【0049】

エポキシ基含有化合物（ロ）の製造に用いられる水酸基含有化合物としては、例えば、フェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェノールノボラック樹脂、オルソクリゾールノボラック樹脂、これらの臭化物などの芳香族系水酸基含有化合物；水素化ビスフェノールAなどの脂環族系水酸基含有化合物；メタノール、エタノールなどの炭素数が1～20の脂肪族系モノアルコール；エチレンギリコール、ブロビレンギリコール、ヘキサンジオール、ジエチレンギリコール、ネオベンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ベンタエリスリット、ジベンタエリスリットなどの炭素数が2～20の脂肪族系ポリオールなどがあげられる。また、エビハロヒドリンとしてはエビクロロヒドリンが好適に使用できる。水酸基含有化合物とエビハロヒドリンとのエーテル化反応はそれ自体既知の方法で行うことができる。エポキシ基含有化合物（ロ）に相当する市販品としては、例えば、「デナコールEX-313」、「デナコールEX-321」、「デナコールEX-421」、「デナコールEX-611」（以上、いずれも長瀬産業社製、商品名）などがあげられる。

【0050】

エポキシ基含有化合物（ハ）の製造に用いられるカルボキシル基含有化合物としては、例えば、上記アクリル樹脂（A）の製造において例示したと同様のカルボキシル基含有化

合物が好適に使用できる。カルボキシル基含有化合物とエピクロロヒドリンなどのエビハロヒドリンとのエステル化反応はそれ自体既知の方法で行うことができる。エポキシ基含有化合物(八)に相当する市販品としては、例えば、「カージュラE 10」(油化シェルエポキシ社製、商品名)、「グリデックスN 10」(エクソン社製、商品名)、「アラルダイトP T 910」(チバガイギー社製、商品名)などがあげられる。

【0051】

エポキシ基含有化合物(二)としては、市販品として、例えば、「セロキサイド2021」、「セロキサイド3000」(以上、いずれもダイセル化学社製、商品名)などがあげられる。

【0052】

これらのエポキシ基含有化合物の中で、特に、疎水基を有するグリシンジルエステルが好適に使用することができる。

【0053】

以上に述べたカルボキシル基含有化合物とエポキシ基含有化合物との開環エステル化反応は、室温において行うこともできるが、通常は、例えば、100～160℃、好適には115～150℃に加熱して無触媒で行なうことが好ましい。

【0054】

かくして得られるオリゴマー(C)は、1分子中に少なくとも2個の水酸基を有し、そして一般に、200～800mg KOH/g、好ましくは250～700mg KOH/g、さらに好ましくは300～600mg KOH/gの範囲内の水酸基価及び1000以下、好ましくは200～850、さらに好ましくは300～700の範囲内の重量平均分子量を有することができる。

【0055】

このような水酸基含有オリゴマー(C)は、アクリル樹脂(A)及び硬化剤(B)の合計固形分を基準にして、一般に、1～20重量%、特に3～18重量%、さらに特に5～15重量%の範囲内で使用することができる。

【0056】

さらに、クリヤ塗料には、必要に応じて、通常のアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂などの改質用樹脂；紫外線吸収剤、光安定剤、表面調整剤、沈降防止材などの塗料用添加剤；塗膜の透明性を実質的に害するがない程度の量の着色顔料、メタリック顔料、光干涉顔料などの顔料；オクチル酸錫、ジブチル錫ジ(2-エチルヘキサノエート)、ジオクチル錫ジ(2-エチルヘキサノエート)、ジオクチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、モノブチル錫トリオクテート、2-エチルヘキサン酸錫、オクチル酸亜鉛、オクチル酸カルシウムなどの有機金属化合物や、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ブチルリン酸、オクチルリン酸などの酸又はそれらのアミン中和物などの触媒等を配合することができる。

【0057】

クリヤ塗料において、硬化剤(B)として遊離のポリイソシアネート化合物を使用する場合、アクリル樹脂(A)の水酸基とポリイソシアネート化合物のイソシアネート基とが反応してゲル化する可能性があるので、特に長時間保存するような場合には、これら両成分をあらかじめ分離して2液型としておき、塗装直前に混合して使用することができる。

【0058】

クリヤ塗料は、粘度を14～20秒／フォードカップ#4／20℃に調整し、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、静電塗装、浸漬塗装などの方法により、着色ベース塗料の硬化又は未硬化の塗面に塗装することができる。塗装膜厚は厳密に制限されるものではなく、硬質樹脂製部品の種類などに応じて変えることができるが、一般には1.5～8.0μm、特に2.0～4.0μmの範囲内が適している。

【0059】

10

20

30

40

50

クリヤ塗料は、硬質樹脂製部品上に着色ベース塗料を塗装し、必要に応じて室温でセッティングを行った後の未硬化の塗面に又は前述の如くして硬化させた塗面に塗装し、焼き付けすることができ、かくして2コート1ペーク方式又は2コート2ペーク方式によって複層塗膜を形成することができる。

【0060】

クリヤ塗料の塗膜は、60～70℃／10～25分間、好ましくは65～70℃／15～20分間という低温、短時間の焼付けにより、実質的に完全に硬化させることができる。

【0061】

かくして、本発明の方法によれば、硬質樹脂製部品を何ら熱変形又は変質させることなく複層塗膜を形成せしめることができ、しかも、焼き付け硬化した塗膜は、硬化直後に手で掴んでも跡がつくことがなく、また、梱包時に傷やヘコミが付くことなく、塗装作業性に優れている。

【発明の効果】

【0062】

以上に述べた本発明の方法において、特定の水酸基含有アクリル樹脂（A）を含んでなるクリヤ塗料を用いて形成される塗膜は、塗料安定性、低温硬化性、付着性などに優れているため、例えば60～70℃／10～25分間、好ましくは65～70℃／15～20分間という低温短時間の焼付け条件下で容易に硬化塗膜を形成せしめることができる。しかも、本発明に従うクリヤ塗料は、タック性がないこと（塗面がペトつかず、被塗物に指紋がつかない状態となる）に優れており、室温で30分間放置するだけで、作業時の手袋や梱包材などの跡が付かないようになり、ゴミやホコリが付いた場合の研磨性にも優れるなどの効果が得られる。

【0063】

かくして、本発明の方法によれば、塗装ラインの省エネルギー化、コンベア速度上昇による生産性向上などを図ることができる。

【実施例】

【0064】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれによって何ら限定されるものではない。なお、「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」である。

製造例1：アクリル樹脂N o. 1の製造

攪拌器、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に有機溶剤4.5部を仕込み、反応容器内を窒素で置換し、加熱攪拌して容器内が130℃に達したら、下記組成のモノマー混合物を3時間かけて滴下した。

【0065】

4-ヒドロキシブチルアクリレート	5部
ε-カブロラクトン変性ビニルモノマー	1.5部
2-ヒドロキシプロピルアクリレート	5部
2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート	1.5部
ステレン	2.5部
メチルメタアクリレート	1.0部
イソブチルメタアクリレート	1.8部
n-ブチルアクリレート	5部
アクリル酸	2部
ジ-tert-ブチルハイドロバーオキサイド	8部

滴下終了後、130℃で30分間熟成し、酸価1.6mg KOH/g、水酸基価1.22mg KOH/g、重量平均分子量12,000及び固形分60%のアクリル樹脂N o. 1を得た。

【0066】

10

20

30

40

50

製造例 2～7：アクリル樹脂N_{o.} 2～N_{o.} 7の製造

表1に示す組成のモノマー混合物を使用する以外は、製造例1と同様にして、アクリル樹脂N_{o.} 2～N_{o.} 7を得た。

【0067】

【表1】

表 1

		製造例1		製造例2		製造例3		製造例4		製造例5		製造例6		製造例7	
		N _{o.} 1	N _{o.} 2	N _{o.} 3	N _{o.} 4	N _{o.} 5	N _{o.} 6	N _{o.} 7							
アクリル樹脂															
スチレン		25	25	35	25	25	30	25	25	25	30	25	25	25	25
メチルメタクリレート		10				10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
n-ブチルアクリレート		5	10	11	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
イソブチルメタクリレート		18	18	18	30	18				25	18				
4-ヒドロキシブチルアクリレート		5			5	5			5	5					
FM-3（注1）		15	20						15	15	14				
配合内容										15					
2-ヒドロキシエチルアクリレート										3					
2-ヒドロキシエチルメタクリレート										15					
2-ヒドロキシプロピルアクリレート		15	10	5	15						14	5			
2-ヒドロキシプロピルメタクリレート		5	15	15	5	5	5	5			20				
アクリル酸		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2			
ジ-tert-ブチルオキソド		8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8			
樹脂特数	固形分（%）	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	酸価（mg KOH/g）	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
	水酸基価（mg KOH/g）	122	125	135	118	129	118	129	129	129	127	127	127	127	127
	重量平均分子量（M _w ）	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000

【0068】

（注1） FM-3：ダイセル化学工業株式会社製、商品名、2-ヒドロキシエチルアクリレートのε-カプロラクトン変性ビニルモノマー

製造例8：オリゴマーN_{o.} 1の製造

攪拌器、冷却器、温度制御器、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置にジメチルブタン酸296部を仕込み、反応容器内を窒素で置換し、120℃に加熱した。それに「カージュラE 10」490部を2時間かけて滴下し、120℃の温度を保持し、酸価が9以下になった時点で反応を終了させた。得られたオリゴマーN_{o.} 1は、固形分9.8%、ガードナー粘度（20℃）Z_g Z_g、水酸基価428mg KOH/g、数平均分子量600、重量平均分子量610であった。

実施例1：クリヤ塗料N_{o.} 1の製造

アクリル樹脂N_{o.} 1 60部（固形分）及びデスマジュールN 3 3 0 0（注2）40部（固形分）及びオリゴマーN_{o.} 1 10部を混合し、粘度をフォードカップ#4/20℃で50秒に調整してクリヤ塗料N_{o.} 1を得た。

実施例2及び3：クリヤ塗料N_{o.} 2～3の製造

表2に示す配合内容とする以外は、実施例1と同様にして、クリヤ塗料N_{o.} 2および3を得た。

比較例1～4：クリヤ塗料N_{o.} 4～7の製造

表2に示す配合内容とする以外は、実施例1と同様にして、クリヤ塗料N_{o.} 4～7を得た。

【0069】

【表2】

表 2

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
クリヤ塗料		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7
アクリル樹脂(A)	60% アクリル樹脂 No.1	60						
	60% アクリル樹脂 No.2		60					
	60% アクリル樹脂 No.3			60				
	60% アクリル樹脂 No.4				60			
	60% アクリル樹脂 No.5					60		
	60% アクリル樹脂 No.6						60	
	60% アクリル樹脂 No.7							60
硬化剤(B)	デスマジュールN3300(注2)	40	40	40	40	40	40	40
オリゴマー(C)	オリゴマーNo.1	10	10	10	10	10	10	10

数値は、固形分

【0070】

(注2) デスマジュールN3300：住化バイエルウレタン社製、商品名、イソシアヌレートタイプのヘキサメチレンジイソシアネート

試験板の作製：

脱脂したA B S樹脂の平板（70×150×3mm）の上に、ソフレックス#400（関西ペイント社製、商品名、メタリックベース塗料）を15μmの膜厚で塗装し、7分間室温にてセッティングを行った。次に、クリヤ塗料No.1～No.7を塗装し、70℃～20分間の条件下に焼き付け硬化を行い、試験板No.1～No.7を得た。試験は下記の条件下に行った。その結果を表3に示す。

【0071】

【表3】

表 3 試験結果

試験結果	試験板	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7
試験結果	クリヤ塗料のポットライフ(注3)	○	○	○	○	×	○	×
	ゲル分率(注4)	94	94	94	68	95	76	92
	塗膜の鉛筆硬度(注5)	H	H	H	2B	H	B	H
	塗膜のタック性(注6)	○	○	○	×	○	△	○
	付着性(注7)	○	○	○	△	×	×	○
	仕上がり性(注8)	○	○	○	○	○	○	△

【0072】

(注3) クリヤ塗料のポットライフ：各クリヤ塗料を20℃で5時間貯蔵した後、ミガキ軟鋼板に膜厚が4.0～5.0μmになるように塗装し、70℃～20分間焼き付け硬化を行った後の塗膜状態（透明性、ツヅ、仕上がり性）を目視観察し、下記の基準で評価した。

【0073】

○：異常なし

×：塗膜異常がみられる。

(注4) ゲル分率：クリヤ塗料N.O. 1～N.O. 7を膜厚が40 μmになるように塗装し、70°C-20分間焼き付けした。次に、アマルガム法を用いて塗膜を剥離し、一定の大きさ(5×5 cm)にカットした後、塗膜の重量(W₁)を測定した。次に、有機溶剤(アセトン)に24時間(20°C)浸漬した後、風乾し、溶剤抽出後の塗膜重量(W₂)を測定した。ゲル分率(%)を以下の式に従って求めた。

【0074】

$$\text{ゲル分率(%)} = (W_2 / W_1) \times 100$$

(注5) 塗膜の鉛筆硬度：着色ベース塗料及び各クリヤ塗料を塗装した試験板について、JIS K 5400 8.4.2に記載の方法に従い鉛筆硬度を測定した。

(注6) 塗膜のタック性：表面のタックの度合いを指触で評価した。

【0075】

○：タックが無い

△：わずかにタックがあるが、指紋の跡は付かない

×：タックがあり、指紋の跡がつく。

(注7) 付着性：JIS K 5400 8.5.2に記載の方法に従い1 mm×1 mmのゴバン目テープ付着試験を行った。

【0076】

○：剥離なし

△：一部剥離あり

×：全面に剥離あり。

(注8) 仕上がり性：目視により下記の基準で評価した。

【0077】

○：良好

△：ラウンド感や光沢のムラがある

×：ラウンド感や肌荒れが著しい。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D075 AE03 AE10 AE12 AE17 BB26Z BB93Z CA48 CB06 DA23 DB31
DC13 EA07 EB22 EB33 EB38 EB52 EB55 EB56
4J038 CG141 CH121 DG111 DG301 GA03 GA06 KA03 KA08 LA02 MA14
NA01 NA12 NA23 NA25 PA19 PB07 PC08